

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**Departamento de Física de Materiales**



**PROCESOS FUNDAMENTALES ASOCIADOS AL RIED EN**  
**ALFA - Al2O3**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Alejandro Morono Guadalajara**

Bajo la dirección del doctor

Eric Richard Hodgson Hampson

**Madrid, 2002**

ISBN: 978-84-669-0443-8

©Alejandro Morono Guadalajara, 1996

10 241

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS.



## PROCESOS FUNDAMENTALES ASOCIADOS AL RIED EN $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Memoria presentada por  
**D. Alejandro Morono Guadalajara**  
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Director: Dr. E.R. Hodgson.

Madrid, 1996.

Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas.  
C.I.E.M.A.T.



*A mis padres*  
*A Belén*

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas) bajo la dirección del Dr. Eric R. Hodgson, a quién no sólo quiero agradecer el tema del trabajo sino sobre todo la formación y el estímulo recibidos durante estos años.

Quiero agradecer al Dr. Juan Rojo el haber accedido a ser mi tutor en la Facultad de Ciencias Físicas.

Quiero expresar mi agradecimiento a los Srs. D. Ernesto Sánchez-Cabezudo y D. José Montesinos Salmerón por su constante ayuda y amistad, y a María González, Angel Ibarra, Rafael Vila y Joaquín Molla por el compañerismo mostrado.

Finalmente quiero agradecer la paciencia y comprensión mostradas por mi familia al no poderles dedicar todo el tiempo que se merecen y que les he tenido que tomar prestado para la realización de este trabajo.

# INDICE

<b>1.INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Papel de los aislantes en los reactores de Fusión.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Aumento de la conductividad eléctrica en los óxidos.....</b>	<b>4</b>
1.2.1.Conductividad Inducida por Radiación (RIC).....	4
1.2.2.Ruptura dieléctrica a altas temperaturas sin irradiación.....	6
1.2.3.Ruptura dieléctrica en $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
<b>1.3. Características principales del RIED.....</b>	<b>10</b>
1.3.1.Efecto de la radiación ionizante y de los desplazamientos atómicos en el RIED.....	10
1.3.2.Dependencia del RIED con campos eléctricos variables en el tiempo y existencia de un campo umbral.....	11
1.3.3.Similitud entre el RIED y la formación de coloides en los haluros alcalinos.....	15
1.3.4.Dependencia del RIED con el tipo de material.....	17
1.3.5.Resumen de las características más importantes del RIED.....	17
<b>1.4. Objetivo y planteamiento de la tesis.....</b>	<b>18</b>
<b>2. DAÑO POR RADIACION.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Mecanismos de producción de defectos por         irradiación.....</b>	<b>23</b>
2.1.1.Introducción.....	23
2.1.2.Procesos electrónicos.....	23
2.1.3.Colisiones elásticas.....	25
<b>2.2. Defectos producidos por la radiación.....</b>	<b>28</b>
2.2.1.Tipos de defectos.....	28

2.3. Teoría de coloides.....	30
2.3.1.Introducción.....	30
2.3.2.Teoría de Mie.....	31
2.3.3.Modificaciones a la teoría de Mie para coloides muy pequeños.....	32
2.3.4.Conductividad debida a la formación de coloides.....	33
2.3.5.Formación de coloides bajo irradiación.....	34
2.4. Simulación de las condiciones en un reactor de fusión .....	36
3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
3.1. Estructura cristalina y propiedades del $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
3.2. Defectos puntuales en $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
3.2.1.Producción de vacantes en $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por métodos energéticos.....	41
3.2.1.1.Energía umbral de desplazamiento.....	41
3.2.1.2.Comparación entre las diferentes fuentes de irradiación.....	42
3.2.2.Absorción óptica asociada a las vacantes de oxígeno.....	43
3.2.3.Luminiscencia asociada a las vacantes de oxígeno.....	46
3.2.4.Modelos teóricos para las vacantes de oxígeno en $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
3.2.4.1.Modelo de La, Bartram y Cox.....	48
3.2.4.2.Modelo de Choi y Takeuchi.....	48
4. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	52
4.1. El acelerador y la línea.....	54
4.1.1.Descripción del acelerador y la línea.....	54
4.1.2.Funcionamiento del acelerador.....	57
4.2. La cámara de irradiación.....	59

<b>4.3. Sistema experimental para realizar medidas ópticas en la línea.....</b>	<b>62</b>
4.3.1.Características del sistema.....	62
4.3.2.Descripción del sistema.....	62
<b>4.4. Tratamiento de la señal, control y toma de datos.....</b>	<b>66</b>
4.4.1.Tratamiento de la señal del fotomultiplicador.....	66
4.4.2.Toma de datos y control de los experimentos.....	67
<b>4.5. Medidas fuera de la línea.....</b>	<b>70</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1. Estudio de la radioluminiscencia sin campo eléctrico aplicado.....</b>	<b>75</b>
5.1.1.Introducción.....	75
5.1.2.Radioluminiscencia en función de la tasa de dosis y de la temperatura de irradiación.....	80
5.1.3.Radioluminiscencia en función de la tasa de dosis.....	90
5.1.4.Procesos electrónicos.....	91
5.1.5.Procesos de desplazamiento.....	95
5.1.6.Estudio de las bandas asociadas a $Ga^{3+}$ y $Cr^{3+}$ .....	101
5.1.7.Conclusiones.....	106
<b>5.2. Estudio de la absorción óptica producida en zafiro sin campo eléctrico aplicado.....</b>	<b>108</b>
5.2.1.Introducción.....	108
5.2.2.Procedimiento experimental.....	109
5.2.3.Resultados.....	110
5.2.3.1.Absorción óptica en función de la temperatura de irradiación.....	110
5.2.3.2.Aniquilación de centros F.....	114
5.2.4.Discusión.....	118
5.2.5.Conclusiones.....	121

5.3. Efecto de la aplicación de una campo eléctrico durante irradiación en las vacantes de oxígeno.....	123
5.3.1.Introducción.....	123
5.3.2.Radioluminiscencia.....	123
5.3.3.Absorción óptica.....	131
5.3.4.Discusión y conclusiones.....	136
5.4. Agregación.....	139
5.4.1.Introducción.....	139
5.4.2.Resultado del experimento.....	142
5.4.3.Discusión y conclusiones.....	146
5.5. Coloides.....	148
5.5.1.Introducción.....	148
5.5.2.Procedimiento experimental.....	149
5.5.3.Resultados y discusión.....	150
5.6. Modelo del efecto del campo.....	158
5.6.1Introducción.....	158
5.6.2.Descripción y principios básicos del modelo.....	159
5.6.3.Cálculo de la función de distribución.....	160
5.6.4.Cálculo del tiempo de vida media de los centros $F^+$ .....	163
5.6.5.Cálculo numérico de $\tau$ .....	164
5.7. Papel jugado por los coloides en el RIED.....	169
5.7.1.Configuración de defectos extendidos.....	169
5.7.2.Aumento de la conductividad debido a la presencia de los coloides y la interfase.....	171
5.7.3.Estimación del aumento en la conductividad.....	175
6. CONCLUSIONES.....	177
7. REFERENCIAS.....	183



## **Capítulo 1.**

### **Introducción.**

*Papel de los aislantes en los reactores  
de Fusión.*

*Aumento de la conductividad eléctrica  
en los óxidos.*

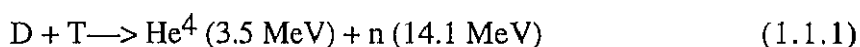
*Características principales del RIED.*

*Objetivo y planteamiento de la tesis.*

### 1.1. PAPEL DE LOS AISLANTES EN LOS REACTORES DE FUSION.

En el momento actual parece claro, tras el trabajo desarrollado en grandes máquinas tipo Tokamak, tales como JET en Europa, TFTR en Estados Unidos y JT60 en Japón, destinadas al estudio de la física del plasma, que se pueden alcanzar las condiciones necesarias de temperatura, densidad y tiempo de confinamiento para que la reacción de fusión produzca una ganancia neta de energía. Sin embargo, aunque esto indique que la denominada "etapa científica" está siendo completada de forma satisfactoria, los problemas de carácter tecnológico que están apareciendo debido a las condiciones hostiles en que tendrán que operar los diferentes sistemas en un reactor de fusión (y en particular, los materiales que los compongan), parecen, por ahora, de muy difícil solución.

La energía que se obtenga en los futuros reactores de fusión provendrá principalmente de la reacción nuclear:



Desafortunadamente, el alto flujo de neutrones y radiación gamma producido en las reacciones nucleares (se esperan tasas de dosis en la primera pared de hasta  $10^{19} \text{ n/m}^2\text{s}$  y  $10^4 \text{ Gy/s}$ ) al depositarse en los materiales que compongan las diferentes partes del reactor, no sólo producirán calentamiento en estos, lo que se aprovechará como forma de energía, sino que también podrán, y se espera que lo hagan, cambiar en mayor o menor medida las propiedades de estos, al producirse lo que se conoce como *daño por radiación*.

Posiblemente los primeros reactores de fusión sean tipo tokamak. En estos, la mayor parte del volumen de la máquina estará constituida por metales y aproximadamente menos de un 5% por material aislante. Sin embargo, esta proporción no refleja en absoluto la importancia tecnológica de los aislantes en fusión. Conceptualmente esto resulta bastante claro si se tiene en cuenta que un reactor de fusión es en esencia una máquina controlada eléctricamente.

Los aislantes eléctricos aparecen como componentes claves en diferentes partes del reactor que afectarán directamente al calentamiento, confinamiento, estabilidad y control del plasma. La integridad de las propiedades ópticas, eléctricas, dieléctricas, mecánicas y térmicas de estos es determinante para el buen funcionamiento de la

máquina [1-3]. Algunos de los sistemas donde se encontrarán los aislantes se describen a continuación [4,5]:

*Divertores y sistemas para estabilización del plasma:* los aislantes que se usen en los divertores y en los sistemas para la estabilización del plasma pueden estar localizados cerca de la primera pared. Dichos aislantes pueden estar bien en forma sólida o en polvo. Las temperaturas de operación variarán desde ligeramente por encima de la temperatura ambiente o bastante por encima de ésta dependiendo de la refrigeración a la que estén sujetos. El flujo tanto de neutrones como de radiación ionizante que reciban serán similares a los de la primera pared (alrededor de  $10^{19}$  n/m<sup>2</sup>s y  $10^4$  Gy/s).

*Ventanas para sistemas de calentamiento ECRH (Electron Cyclotron Resonance Heating):* Las ventanas que se utilicen deberán mantener su transparencia para haces electromagnéticos de frecuencia en torno a 150 GHz. La conductividad térmica se debe mantener suficientemente alta para evitar esfuerzos mecánicos fruto del calentamiento por absorción de energía del haz incidente. Estas ventanas se colocarán tan lejos como permita el buen funcionamiento del sistema de calentamiento. Se espera que los campos de radiación a los que estén sometidos sean unos órdenes de magnitud inferiores a los de la primera pared.

*Pasamuros para antenas de calentamiento ICRH (Ion Cyclotron Resonance Heating):* Estas antenas han de operar a una frecuencia de alrededor de 100 MHz, y deben estar montadas en la primera pared. Por lo tanto los campos de radiación serán intensos y las temperaturas de operación altas. Además del daño por radiación, los pasamuros pueden sufrir daño por "sputtering" y/o por deposición de impurezas.

*Aislantes para los inyectores de neutros:* Aunque lejos de la primera pared, los aislantes de las fuentes de inyectores de neutros estarán expuestos directamente a bajos niveles de radiación. Estos aislantes pueden estar hechos de cerámica, vidrio o porcelana para posibilitar la fabricación de piezas de aislante de gran tamaño.

*Recubrimiento de aislante para la supresión de fuerzas magnetohidrodinámicas (MHD):* Bombeo de metal líquido para refrigeración del blanket será impedido por fuerzas de tipo magnetohidrodinámicas a menos que los tubos correspondientes tengan un recubrimiento interior de aislante eléctrico. Los campos de radiación serán un orden de magnitud inferiores a aquellos en la primera pared, pero todavía suficientemente altos como para dañar metales y cerámicas.

## 1. INTRODUCCION.

*Aislantes de corriente toroidal:* Puede ser necesario dividir la estructura metálica del toro en partes aisladas eléctricamente para minimizar las corrientes inducidas en éste.

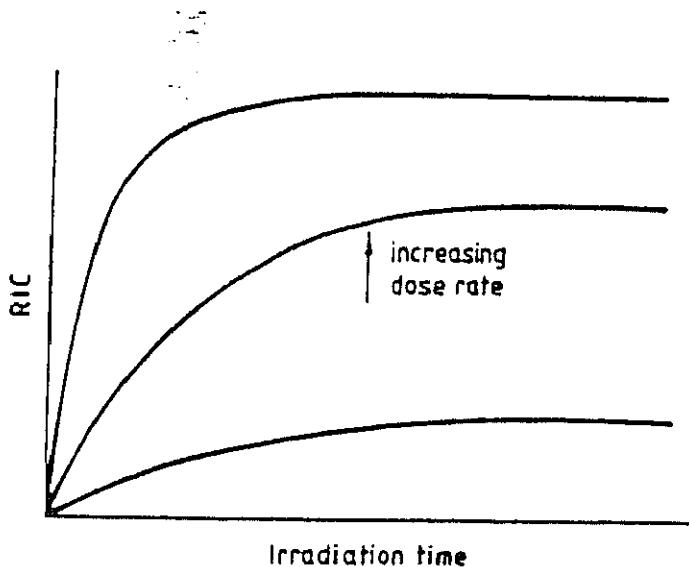


Figura 1.2.1. Comportamiento saturativo del RIC al aumentar la tasa de dosis.

Este aislamiento se puede conseguir por medio de capas finas de material cerámico. Los campos de radiación serán alrededor de un 10% de aquellos en la primera pared. Para estos recubrimientos un problema muy serio es un fallo mecánico, como podría ser una fractura, dando lugar a la pérdida de aislamiento.

*Aislamientos y componentes ópticos para sistemas de diagnóstico:* Diferentes materiales dieléctricos han sido considerados para ser usados en los sistemas de diagnósticos. Están incluidos: componentes para la medida de la intensidad del campo magnético en la primera pared, donde las temperaturas pueden superar los 700 °C; ventanas y reflectores, probablemente situados cerca de la primera pared; fibras ópticas, usadas extensamente en diferentes partes del reactor. De todos estos los más sensibles son las ventanas y las fibras ópticas. Lejanía de la primera pared, reposiciones y aniquilaciones térmicas periódicas serán empleadas siempre que sea posible.

*Aislantes para los cables superconductores de campo toroidal (TF):* En los diseños de las bobinas de campo toroidal usualmente se consideran los polímeros como aislantes. Sin embargo, la conocida sensibilidad de los aislantes orgánicos a la radiación, junto con la esperada generación de gases radiolíticos hace que cada vez se consideren más los aislantes cerámicos. Los campos de radiación que se esperan son relativamente bajos ( alrededor de  $10^{15}$  n/m<sup>2</sup>s y 1 Gy/s). La eficiencia en la producción de desplazamientos será alta al estar a una temperatura de trabajo de 4 K.

## 1.2. AUMENTO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN LOS OXIDOS.

### 1.2.1. Conductividad inducida por radiación (RIC).

Cuando aislantes tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se encuentra en un campo de radiación se produce un aumento de su conductividad. Esto se ha observado utilizando rayos X, rayos  $\gamma$ , electrones, protones y neutrones de fisión [6-14].

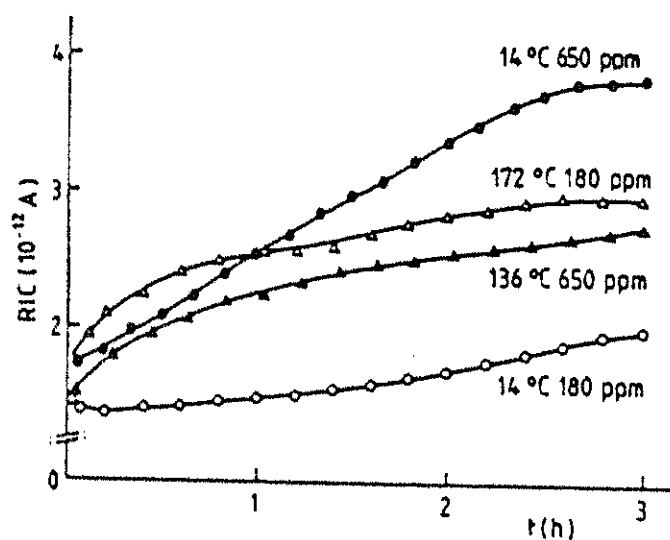


Figura 1.2.2. Variación del RIC con tiempo de irradiación para dos muestras de MgO que contienen diferente cantidad de Fe a  $3 \times 10^2$  Gy/h.

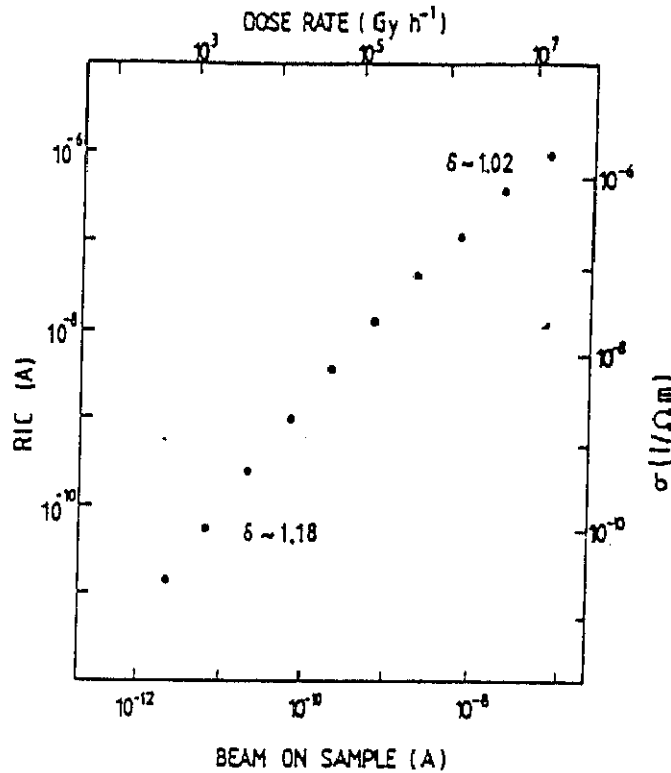


Figura 1.2.3. El RIC en MgO en función de la tasa de dosis a 14 °C.

Actualmente este fenómeno, al que se conoce como RIC (Radiation Induced Conductivity), se comprende bastante bien. El aumento en la conductividad se debe a la generación de pares electrón - hueco por excitación de electrones en la banda de conducción por la radiación ionizante [12]. Este aumento de la conductividad durante irradiación supondrá un problema desde el momento en que el reactor empiece a funcionar. El comportamiento con tiempo de la conductividad durante irradiación es el que se muestra en la figura 1.2.1. Inicialmente la conductividad sube con tiempo de irradiación llegando a un valor de saturación. El tiempo y forma en que llega a saturación depende de la tasa de dosis, contenido de impurezas y temperatura. En la figura 1.2.2 se muestra cómo es el RIC para diferentes contenidos de Fe en MgO [8]. La conductividad inducida por radiación responde bien a la expresión fenomenológica:

$$\sigma_{\text{RIC}} = \sigma_0 + KR\delta \quad (1.2.1)$$

Donde  $\sigma_0$  es la conductividad en ausencia de radiación,  $R$  es la tasa de dosis y  $K$  y  $\delta$  constantes. Esta última tiene un valor aproximado de 1 aunque muestra una dependencia complicada con la temperatura tomando valores entre 0.5 y 1.5 aproximadamente. En la figura 1.2.3 se muestra la conductividad inducida por radiación en MgO en función de la tasa de dosis [10].

A tasas de radiación ionizante similares a las esperadas en la primera pared de un reactor de fusión, alrededor de  $10^7$  Gy/h, la conductividad inducida por radiación en MgO y alúmina alcanza un valor del orden de  $10^{-6}$  S/m. Sin embargo, aunque esto signifique un aumento en la conductividad del aislante de varios órdenes de magnitud no supone un problema que no pueda tener una solución en el diseño del reactor.

### **1.2.2. Ruptura dieléctrica a altas temperaturas sin irradiación.**

En todos los aislantes se produce un fenómeno de ruptura dieléctrica cuando se ven sometidos a un campo eléctrico suficientemente grande [15-18]. En los óxidos se da un tipo de ruptura dieléctrica cuando se encuentran a elevada temperatura (entre 1300 y 1500 K) y con un campo eléctrico aplicado [19-28]. En el proceso de ruptura la corriente eléctrica que circula por el material va aumentando con tiempo, lo que provoca un aumento de la temperatura y esto a su vez provoca un mayor aumento de la corriente que circula y así sucesivamente, ocurriendo lo que se conoce como "ruptura catastrófica". Aunque en realidad todavía no se conoce cómo se produce este tipo de ruptura en los óxidos, sí que se conocen algunas características importantes:

Se ha observado que el proceso de ruptura se ve precedido por un oscurecimiento del cristal [19-21]. En MgO:Mn calentada a 1050 °C durante dos horas con un campo aplicado de 150 kV/m se ha observado una coloración que parece seguir las líneas de campo eléctrico [21]. Esta coloración se considera debida a scattering Mie asociado a precipitados.

Debido a la formación de dislocaciones y precipitados en principio se pensó que el aumento en la conductividad se producía debido a una interconexión entre los precipitados metálicos de tal manera que se formaban caminos por donde podía circular la corriente de un electrodo al otro. Sin embargo se hizo un experimento que demostró que ésta explicación no era correcta [22]: cuando en una muestra a alta temperatura con campo eléctrico aplicado empezaba a aumentar rápidamente la corriente que circulaba por ella se cambiaba la polaridad del campo observándose que al hacer esto la corriente empezaba a disminuir, de tal manera que después de alcanzar un mínimo empezaba a subir de nuevo.

## 1.INTRODUCCION.

A continuación se volvía a cambiar la polaridad del campo y la corriente disminuía de nuevo alcanzando un mínimo y volviendo a aumentar. Se observó que el tiempo necesario para alcanzar un valor de corriente entre cambio y cambio de polaridad iba disminuyendo al ir aumentando el número de cambios realizados. Otra característica de este tipo de ruptura es que no se produce con campos alternos.

Se cree que el aumento en la conductividad es consistente con un modelo de doble inyección en el cuál la inyección de huecos desde el ánodo es aumentada por la acumulación de carga negativa por alguna forma de migración de vacantes o iones [25]. El aumento de la concentración de huecos requiere un aumento igual de electrones en el cátodo siendo el resultado un aumento en la corriente.

Se realizó un estudio del efecto del dopaje en MgO en la ruptura dieléctrica [23]. Se observó que los cristales dopados con V, Cr, Fe o Ni eran más susceptibles a la ruptura mientras que en aquellos dopados con Co, H o Cu se observó que el tiempo requerido para que se produjera ruptura aumentaba. Particularmente en el caso del dopaje con Cu se observó el mayor efecto supresor aumentándose el tiempo de ruptura hasta un valor 20 veces mayor que en los otros casos.

Este tipo de ruptura dieléctrica que se ha comentado aquí se produce en todos los óxidos excepto en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efectivamente, muestras de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mantenidas a 1000 °C, con un campo aplicado de 1000 kV/m durante 100 horas no mostraron aumento alguno en su conductividad [28]. Además, el aumento en la conductividad inducido por radiación en este material, como se ha comentado anteriormente, era alto, pero su carácter saturativo hacía que en realidad no fuera en principio un problema serio. Por todo esto el  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era considerado el principal candidato como aislante en los futuros reactores de fusión.

### 1.2.3. Ruptura dieléctrica en $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

En el año 1989 Hodgson observó, al irradiar una muestra de zafiro de alta pureza (Union Carbide UV-Grade Sapphire) en condiciones lo más parecidas posible a las que estarían sometidos los aislantes en un reactor de fusión, lo cuál incluye la existencia de campo eléctrico durante irradiación, que la conductividad eléctrica del zafiro después de alcanzar el valor de saturación esperado por RIC, a más altas dosis empezaba a aumentar de forma supralineal indicando la existencia de un fenómeno de ruptura dieléctrica tal cómo se muestra en la figura 1.2.4 [29].



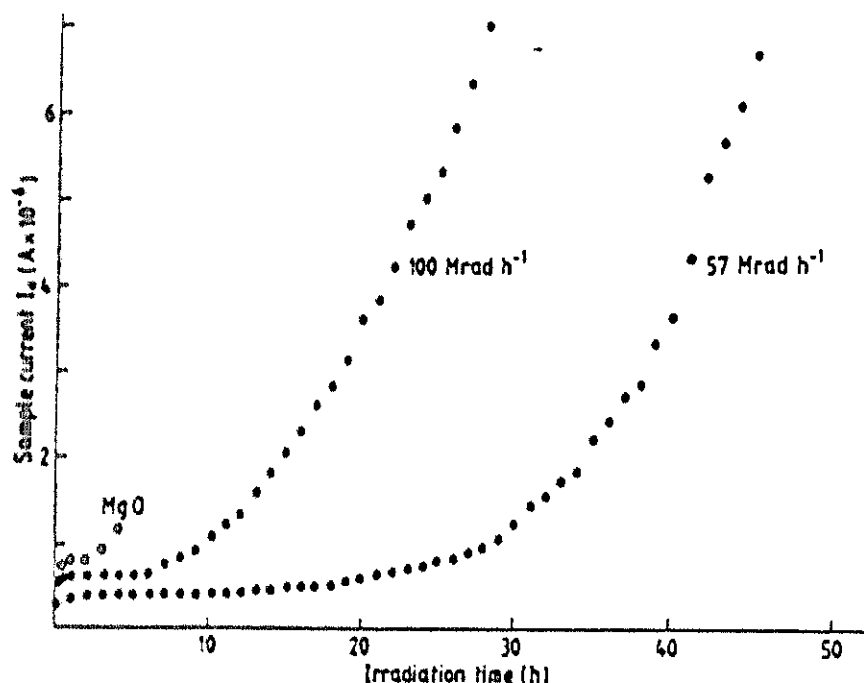


Figura 1.2.4. RIC y ruptura por RIED en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $450^\circ\text{C}$ , 130 kV/m. También se muestra la ruptura en  $\text{MgO}$  a  $10^6$  Gy/h a la misma temperatura y campo aplicado.

Además, el aumento en la conductividad se mantenía una vez quitado el haz lo que indicaba que se había producido degradación eléctrica en la conductividad base  $\sigma_0$ . Esto se puede apreciar en la figura 1.2.5. En la figura 1.2.6. se muestra como disminuyó la energía de activación una vez que la muestra fue degradada. Las muestras donde se observó el fenómeno habían sido irradiadas a  $450^\circ\text{C}$  y con un campo aplicado de 130 kV/m con electrones de 1.8 MeV y una tasa de radiación ionizante de  $10^6$  Gy/h y  $0.58 \times 10^6$  Gy/h respectivamente en el acelerador Van de Graaff del CIEMAT. Este tipo de ruptura dieléctrica se conoce actualmente como RIED (Radiation Induced Electrical Degradation) o también como efecto Hodgson. Este efecto ha sido también encontrado en irradiaciones con neutrones de fisión, protones, partículas alfa y neutrones de espalación [29-36] y constituye uno de los problemas más serios a los que tiene que enfrentarse actualmente la comunidad de fusión.

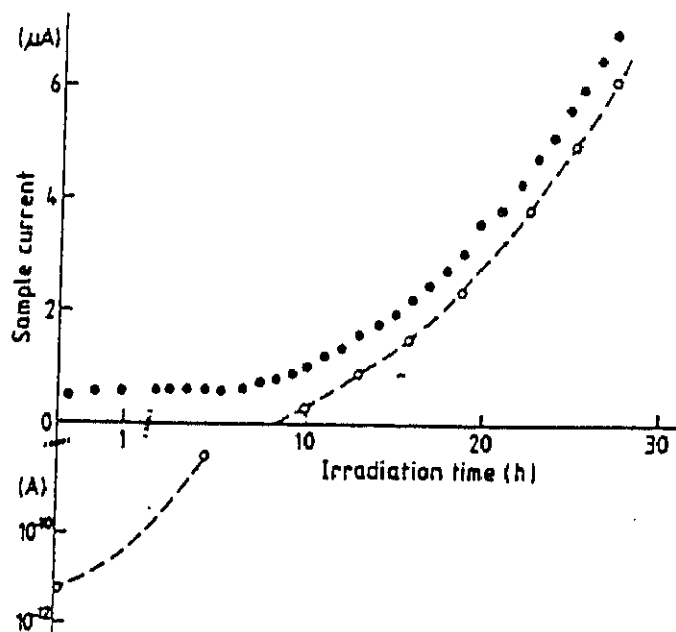


Figura 1.2.5. RIC y ruptura por RIED en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $10^6$  Gy/h,  $450^\circ\text{C}$  y  $130$  kV/m, junto con la corriente en ausencia de radiación.

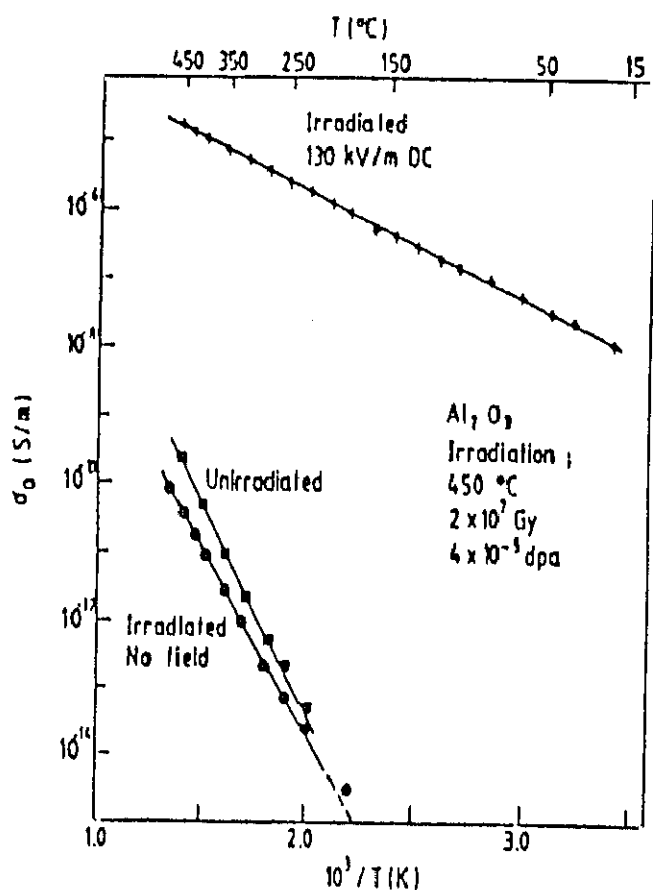


Figura 1.2.6. Conductividad del zafiro sin irradiar e irradiado con y sin campo eléctrico aplicado a  $450^\circ\text{C}$  y  $10^6$  Gy/h.

### 1.3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL RIED.

Una vez que el RIED fue descubierto, se realizaron una serie de experimentos llevados a cabo por el mismo Hodgson, para caracterizar el efecto. Estos experimentos cubrieron principalmente aspectos tales como el efecto de la radiación ionizante y los desplazamientos atómicos, dependencia con el campo eléctrico, con la temperatura, dosis, tasa de dosis y tipo de material [37-41].

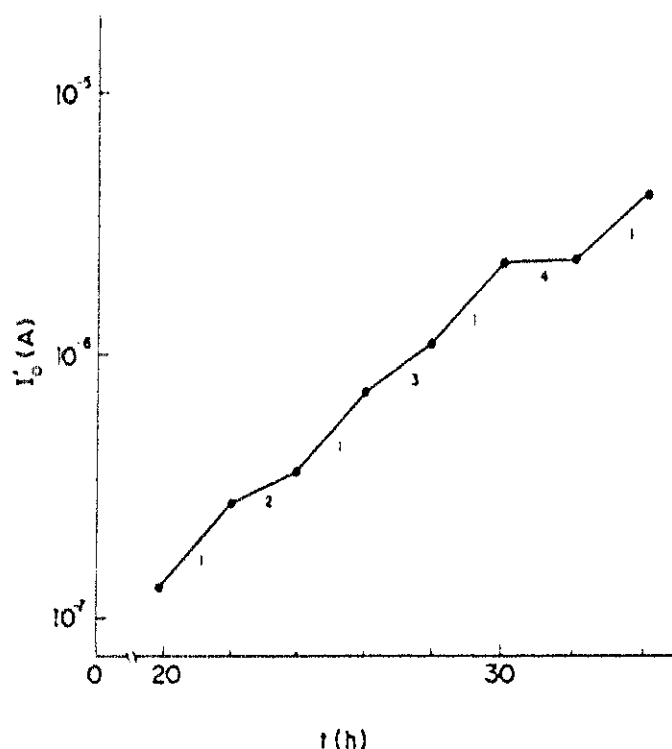


Figura 1.3.1. Incremento de la conductividad base para diferentes irradiaciones. (1) 1.8.MeV,  $10^6$  Gy/h; (2) 1.8 MeV,  $5.7 \times 10^5$  Gy/h; (3) 1.0 MeV,  $10^6$  Gy/h; (4) 0.30 MeV,  $10^6$  Gy/h. Todos a 500 °C.

#### 1.3.1. Efecto de la radiación ionizante y los desplazamientos atómicos en el RIED.

Un aspecto fundamental a determinar era el papel jugado por la radiación ionizante y por los desplazamientos atómicos (en el capítulo 2 se da una pequeña introducción a estos conceptos del daño por radiación). Para ello, Hodgson realizó una serie de irradiaciones con campo eléctrico aplicado en las cuáles la proporción entre la energía

depositada en la muestra por procesos de desplazamiento y por ionización era modificada [37].

En la figura 1.3.1. se muestra el resultado de irradiar una misma muestra con diferentes condiciones. En los denominados con "1" la muestra fue irradiada con electrones de 1.8 MeV a  $10^6$  Gy/h, en los "2" se bajó la tasa de dosis a  $5.7 \times 10^5$  Gy/h, en los "3" la tasa de dosis se mantuvo en  $10^6$  Gy/h pero la energía del haz de electrones se redujo a 1.0 MeV, en "4" la energía del haz se redujo a 0.30 MeV, nominalmente por debajo de la energía necesaria para producir desplazamientos [42,43].

Estas medidas indican cualitativamente la importancia de la radiación ionizante y de la necesidad de la producción de desplazamientos atómicos. Cuando se ha bajado la energía del haz a 0.30 MeV, por debajo de la energía umbral necesaria para producir desplazamientos, no se observa aumento alguno en la conductividad. Al bajar la corriente del haz, por lo que la tasa de radiación ionizante y la tasa de desplazamientos bajan en la misma proporción, se produce una disminución en la pendiente, pero esta disminución es mayor que cuando se baja la energía del haz a 1.0 MeV. En este último caso la sección eficaz de desplazamiento cae un factor 2 [44] mientras que la tasa de ionización prácticamente no cambia, lo que nos indica que *tanto los desplazamientos atómicos como el efecto de la radiación ionizante son necesarios para que se produzca degradación eléctrica.*

### 1.3.2. Dependencia del RIED con campos eléctricos variables en el tiempo y existencia de un campo umbral.

En el caso de la ruptura dieléctrica a altas temperaturas sin irradiación descrita en 1.2.2. no se producía la ruptura en el caso de campos alternos. En la figura 1.3.2 se ve cuál fue el resultado para irradiaciones con campo eléctrico aplicado constante e irradiaciones con campo alterno a 33 Hz, 3.3 MHz y 126 MHz donde se muestra la conductividad sin radiación  $\sigma_0$  en función del tiempo [39]. Lo primero que se observa es que el fenómeno ocurre también en las irradiaciones con campo alterno. Con campo alterno la degradación es retardada y el ritmo de degradación disminuye ligeramente. En la figura 1.3.3. se ha representado el logaritmo del tiempo necesario para alcanzar una conductividad de  $1.7 \times 10^{-6}$  S/m, frente al logaritmo de la frecuencia del campo. Se observa que no hay apenas dependencia.

Por otro lado también se realizó un estudio de la dependencia de la degradación con la intensidad del campo aplicado [38]. En este caso se irradiaron cuatro muestras de

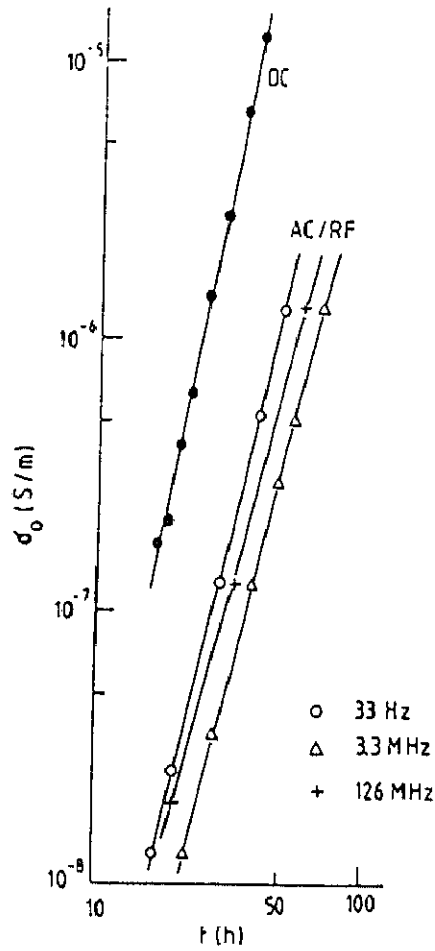


Figura 1.3.2. Aumento en la conductividad base con tiempo de irradiación con campo aplicado alterno y continuo para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $450^\circ\text{C}$ , electrones de 1.8 MeV y  $10^6\text{Gy/h}$ . Por claridad los resultados a  $5 \times 10^3\text{Hz}$  no se muestran ya que son prácticamente idénticos a los de 3.3 MHz.

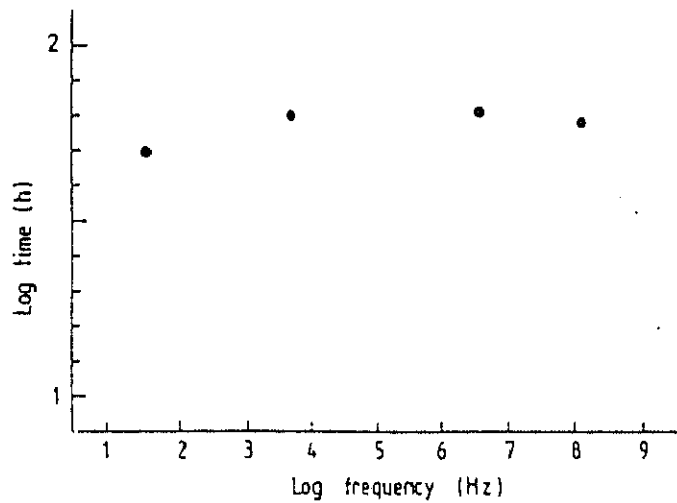


Figura 1.3.3. Tiempo para que la corriente en la muestra alcance  $10^{-6}\text{A}$  en función de la frecuencia del campo aplicado. Las irradiaciones se hicieron a  $450^\circ\text{C}$  y  $10^6\text{Gy/h}$ .

zafiro de alta pureza (Union Carbide UV Grade sapphire) con un campo aplicado de 19, 37, 75 y 133 kV/m respectivamente con electrones de 1.8 MeV. Al final de las irradiaciones la conductividad de cada muestra fue medida. El resultado de este experimento se muestra en la figuras 1.3.4. y 1.3.5. Se observa la existencia de dos escalones en la dependencia de la conductividad con la intensidad del campo eléctrico aplicado.

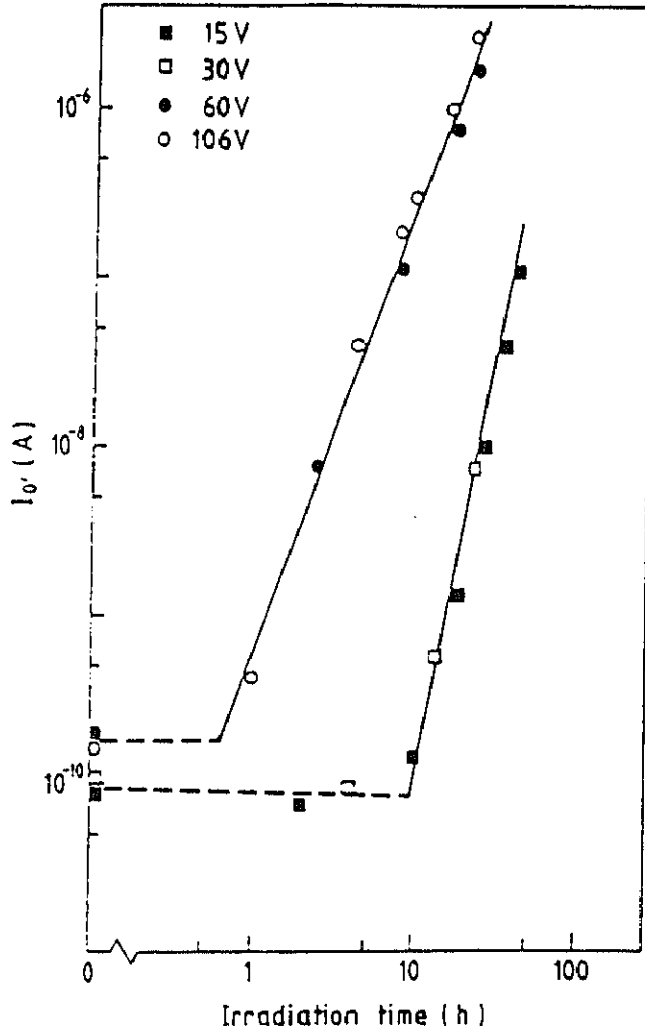


Figura 1.3.4. Degradación eléctrica en función del tiempo de irradiación para cuatro voltajes aplicados diferentes.

Con los dos experimentos descritos Hodgson encontró la razón por la cuál la degradación eléctrica tardaba más en ocurrir con campo alterno que con campo continuo: al existir un umbral de intensidad de campo, el campo sólo era efectivo cuando, en su ciclo senoidal, superaba el valor umbral necesario, por lo que el tiempo durante el cuál se cumplían las condiciones necesarias para que se produjera el efecto resultaba ser menor

que el tiempo total de irradiación. Además, obtuvo un límite superior del tiempo mínimo en que debe ser aplicado campo para que ocurra el efecto:  $t < 4 \times 10^{-9}$  segundos.

Estos resultados indican claramente que la degradación eléctrica inducida por radiación es un fenómeno que se produce de forma diferente a la ruptura dieléctrica a alta temperatura comentado en 1.2.2. y además, al ser el tiempo durante el cuál opera el campo menor que 4 nanosegundos, sugiere que el campo actúa sobre algún tipo de proceso fundamental. Además, desde el punto de vista de los aislantes para fusión, el que el RIED ocurra con campos alternos y durante tiempos tan pequeños agrava notablemente el problema al extenderse a diferentes sistemas que estarán sujetos a campos alternos.

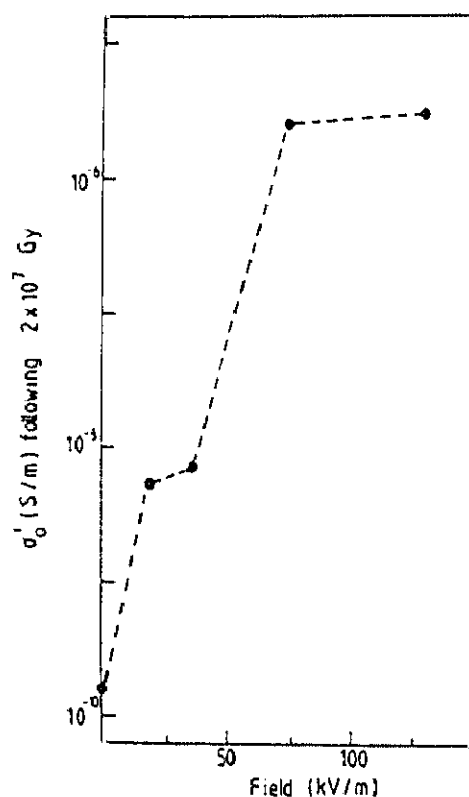


Figura 1.3.5. Degradación eléctrica después de la misma dosis en función del campo eléctrico aplicado. Se observan dos umbrales alrededor de 18 y 50 kV/m.

### 1.3.3. Similitud entre el RIED y la formación de coloides en los haluros alcalinos.

En el caso de las muestras de zafiro que habían sufrido degradación eléctrica se observaba un oscurecimiento generalizado del material. Además al observar estas muestras en el microscopio óptico se apreciaban precipitados en forma de disco de hasta  $10^4$  nm perpendiculares al eje c [45].

En la figura 1.3.6. se muestra la conductividad con tiempo de irradiación para muestras de zafiro y alúmina irradiadas a  $450^\circ\text{C}$  y diferentes tasas de dosis. Se encontró que la conductividad aumenta de forma supralinear como  $\sigma \propto t^{a\sqrt{R}}$  siendo  $t^{4.8}$  y  $t^{3.7}$  a 100 y 57 Mrad/h respectivamente en el caso del monocristal. Para la alúmina se encontró  $t^{2.5}$  a 100 Mrad/h [45].

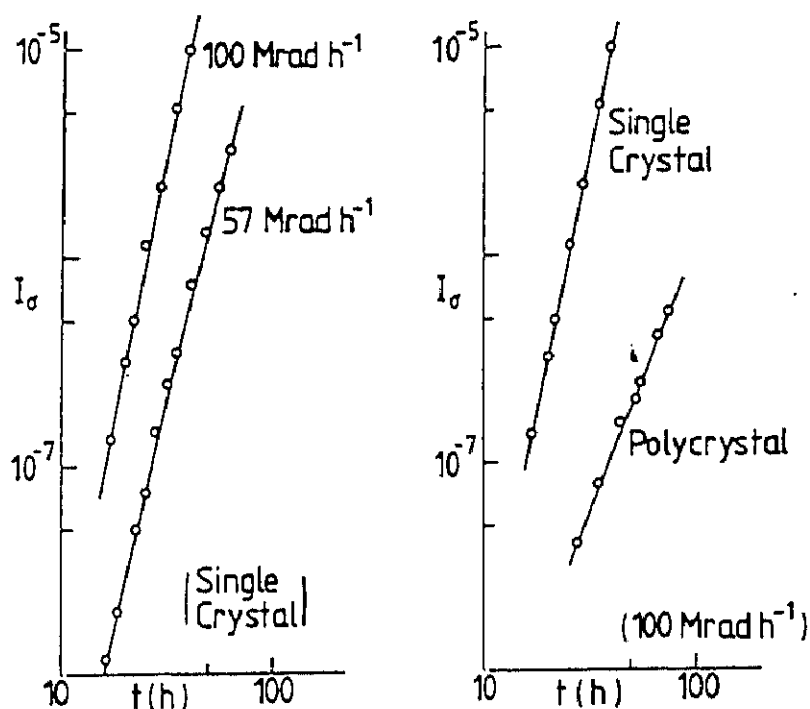


Figura 1.3.6. Aumento de la conductividad con tiempo de irradiación para zafiro y alúmina. En el caso del zafiro la degradación ocurre a un ritmo mayor.



En la figura 1.3.7. se muestran datos obtenidos a temperaturas entre 300 y 500°C en los cuáles la raíz cuadrada de la conductividad, después de una misma dosis, es representada en función de la temperatura. Esta variación con la temperatura es comparada con la predicción, según el modelo de Jain-Lidiard [46], del radio del coloide en función de la temperatura de irradiación. asumiendo que la degradación o aumento en la conductividad es debido a la producción de coloides, la conductividad observada será proporcional a la superficie coloidal y por lo tanto el radio coloidal será proporcional a la raíz cuadrada de la conductividad.

Por lo tanto parece que tanto de las observaciones ópticas como de la dependencia de la conductividad con la tasa de dosis y la temperatura de irradiación que el RIED se asemeja bastante bien a un proceso de formación de coloides similar al que ocurre en los haluros alcalinos.

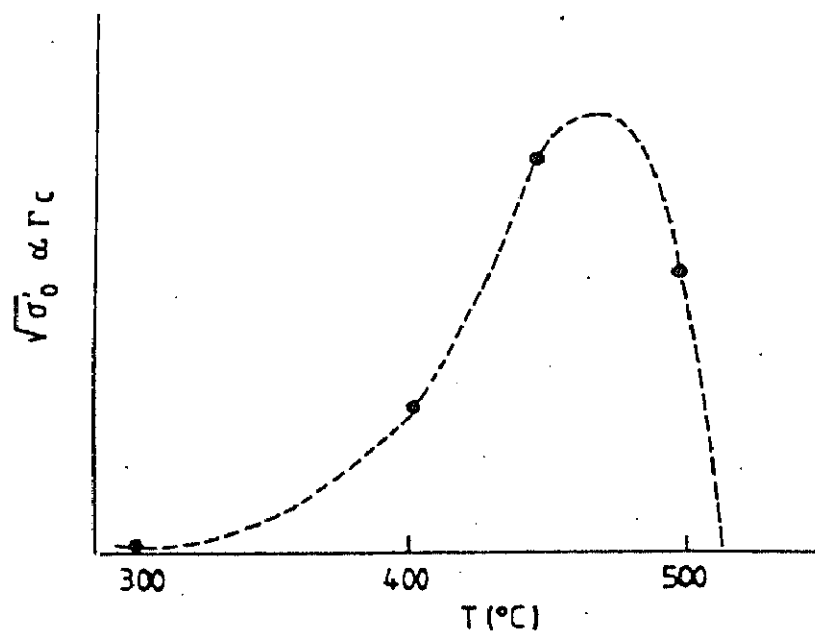


Figura 1.3.7. Raíz cuadrada de la conductividad (proporcional al radio coloidal) en muestras que han sufrido degradación eléctrica por RIED después de una misma dosis en función de la temperatura de irradiación.

### 1.3.4. Dependencia del RIED con el tipo de material.

La degradación eléctrica inducida por radiación ha sido observada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , monocristalino y policristalino,  $\text{MgO}$  y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . En la figura 1.3.6 vemos la conductividad con tiempo de radiación en zafiro de alta pureza (Union Carbide UV grade sapphire) y alúmina tipo VITOX de pureza 99.9 % . Claramente se observa que la degradación es mayor en el zafiro de alta pureza.

Recientemente se ha estudiado una alúmina denominada WESGO 995 en la cuál no se produce el RIED [47,48]. Esta alúmina se caracteriza por ser de muy baja pureza (aproximadamente un 0.5% del material está constituido por impurezas). El retardo en la degradación eléctrica en la alúmina tipo VITOX junto a la ausencia total de degradación en la WESGO 995 sugiere que el contenido de impurezas en el material suprime de alguna manera el efecto del campo.

### 1.3.5 . Resumen de las características más importantes del RIED.

A continuación se hace una relación de las conclusiones más significativas sobre el RIED extraídas de los trabajos a los cuáles se ha hecho referencia en esta capítulo.

- Para que se produzca el RIED es necesario que concurren la existencia de un campo eléctrico, radiación ionizante y desplazamientos iónicos.
- El fenómeno se ha encontrado irradiando con electrones, neutrones, protones o partículas alfa.
- Existe un valor umbral de campo eléctrico por debajo del cuál no se produce la degradación, alrededor de 18 kV/m para zafiro de alta pureza (Union Carbide UV grade sapphire)
- Ocurre tanto con campos eléctricos continuos como alternos lo que indica que este fenómeno es básicamente diferente a la ruptura dieléctrica a alta temperatura observada en otros materiales.
- Se ha encontrado que el proceso ocurre en tiempos menores que  $4 \times 10^{-9}$  segundos, lo que sugiere que el campo afecta algún tipo de proceso fundamental.

- La dependencia de la conductividad con tasa de dosis y temperatura sigue muy bien el modelo de Jain - Lidiard para el aumento de conductividad por formación de coloides en los haluros alcalinos.

- En el microscopio óptico se observan precipitados en forma de disco que no se observan en muestras irradiadas sin campo. Además las muestras aparecen más oscuras.

- La energía de activación de la conductividad eléctrica disminuye notablemente con tiempo de irradiación, llegándose a valores alrededor de 0.15 eV.

- Los resultados experimentales indican un efecto supresor del efecto debido a las impurezas presentes en las muestras.

#### **1.4. OBJETIVO Y PLANTEAMIENTO DE LA TESIS.**

A pesar de tener toda esta información sobre el RIED realmente no se sabe cómo ocurre. Aparentemente es un fenómeno de ruptura que se produce de manera muy diferente a los fenómenos de ruptura conocidos hasta el momento. La disminución de la resistividad de los aislantes en los futuros reactores de fusión puede suponer un problema extremadamente grave por lo que parece clara la necesidad de conocer los mecanismos que gobiernan el proceso de degradación eléctrica inducida por radiación. El ánimo de este trabajo es conocer cuáles son estos mecanismos y el objetivo principal dar una respuesta a la pregunta de cómo ocurre el RIED. El problema a resolver, desde el punto de vista de la investigación básica, resulta muy atractivo, sin embargo desde el punto de vista del programa de fusión es más bien un problema de extrema gravedad.

Esta tesis se ha estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se muestran las características del RIED y su importancia en el programa de fusión.

En el capítulo 2 se hace una introducción a algunos conceptos del daño por radiación que es necesario conocer para el buen seguimiento del trabajo.

En el capítulo 3 se habla de las características más importantes del zafiro haciendo hincapié en las propiedades ópticas asociadas a los defectos puntuales.

## 1.INTRODUCCION.

El capítulo 4 se dedica a las técnicas experimentales lo que incluye la descripción del acelerador y la línea, el sistema experimental montado en la línea y el sistema de toma de datos y control de los experimentos.

En el capítulo 5 se encuentran los resultados y la discusión. Primeramente se realizó un estudio previo del efecto de la radiación, sin campo eléctrico aplicado, en la absorción óptica (5.1) y en la radioluminiscencia asociada a defectos básicos (5.2) . A continuación se repitieron las irradiaciones pero con campo eléctrico aplicado, realizándose un estudio comparativo entre las irradiaciones con y sin campo (5.3). La siguiente parte se dedica al estudio de fenómenos de agregación observados al irradiar con campo eléctrico aplicado (5.4 y 5.5). A continuación se desarrolla un modelo que da cuenta del efecto del campo eléctrico durante irradiación en los centros F. Una vez establecido el modelo se desarrolla un programa de cálculo para comparar el modelo propuesto con los resultados experimentales (5.6). Finalmente se hace una estimación del aumento esperado en la conductividad eléctrica debido a la producción de los defectos extendidos observados experimentalmente (5.7).

El capítulo 6 se ha dedicado a mostrar las conclusiones de mayor relevancia.



## **Capítulo 2.**

### **Daño por radiación.**

*Mecanismos de producción de defectos  
por irradiación.*

*Defectos producidos por la radiación.*

*Teoría de coloides.*

*Simulación de las condiciones en un  
Reactor de Fusión.*



### 2.1. MECANISMOS DE PRODUCCION DE DEFECTOS POR IRRADIACION.

#### 2.1.1. Introducción.

Las propiedades físicas de un material en general se ven alteradas en mayor o menor medida al estar sujeto a un campo de radiación. Así en el caso de los aislantes se observan cambios en las propiedades ópticas, eléctricas, dieléctricas, térmicas y mecánicas. Estas alteraciones son debidas a lo que se conoce como daño por radiación. Todas ellas presentan un carácter macroscópico y son de importancia tecnológica en lo que se refiere al buen funcionamiento de un reactor de fusión. Sin embargo el tipo de alteraciones mencionadas tienen su origen en procesos de carácter atómico. Los procesos que dan origen al daño por radiación se suelen clasificar en cuatro tipos [49]:

- *Procesos electrónicos*: estos incluyen cambios de estado de carga o movimiento de carga por la absorción de energía .

- *Colisiones elásticas*: son aquellos en que los átomos o iones son movidos de su sitio en la red debido a la transferencia de momento y energía cinética a partir de la partícula incidente.

- *Radiólisis*: Defectos atómicos o iónicos son producidos por una serie de reacciones que comienzan en una excitación electrónica.

- *Transmutaciones nucleares*: Se pueden producir reacciones nucleares entre las partículas incidentes y los iones en la red variándose de esta manera el contenido de impurezas del material.

En el caso de la irradiación de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con electrones de 1.8 MeV no se produce radiólisis [50] ni transmutaciones nucleares por lo que sólo es necesario considerar los dos primeros tipos, esto es, los procesos electrónicos y las colisiones elásticas.

#### 2.1.2. Procesos electrónicos.

El paso inicial en la producción de cualquier defecto electrónico es la absorción de energía en el material a partir del campo de radiación incidente. Efectivamente, cuando una partícula cargada, como lo es un electrón, pase a través de un material irá perdiendo parte de su energía al interaccionar con los electrones del material, produciéndose



fenómenos de "scattering". Esta pérdida de energía por unidad de longitud, en el caso de partículas pesadas, viene dada por la expresión [51,52]:

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{4\pi e^4 z^2 N_o Z}{mv^2} \right) \log \left( \frac{2mv^2}{I} \right) \quad (2.1.1)$$

Donde  $e$  y  $m$  son la carga y masa de la partícula incidente respectivamente,  $z$  y  $v$  son la carga y velocidad de dicha partícula,  $N_o$  es la densidad atómica del cristal,  $Z$  es el número de electrones por átomo e  $I$  es el potencial medio de excitación de los electrones del cristal. Esta expresión es correcta sólo para velocidades no relativistas. En el caso relativista en la expresión 2.1.1 el término logarítmico debe ser reemplazado por  $\log(2mv^2/I) - \log(1-\beta^2) - \beta^2$  donde  $\beta=v/c$ .

En el caso de irradiación con electrones las fórmulas difieren ligeramente de la obtenida para partículas pesadas debido a que los electrones incidentes son indistinguibles de los electrones del cristal. Además, como los electrones con los que es irradiado el cristal son tan ligeros como estos, los electrones incidentes pueden perder una parte apreciable de su energía en una sola colisión y ser desviados notablemente de su trayectoria inicial. Sin embargo cualitativamente los electrones pierden energía de la misma manera que lo hacen las partículas pesadas por lo que el término contenido en el primer paréntesis de la expresión 2.1.1 también es aplicable a irradiación con electrones.

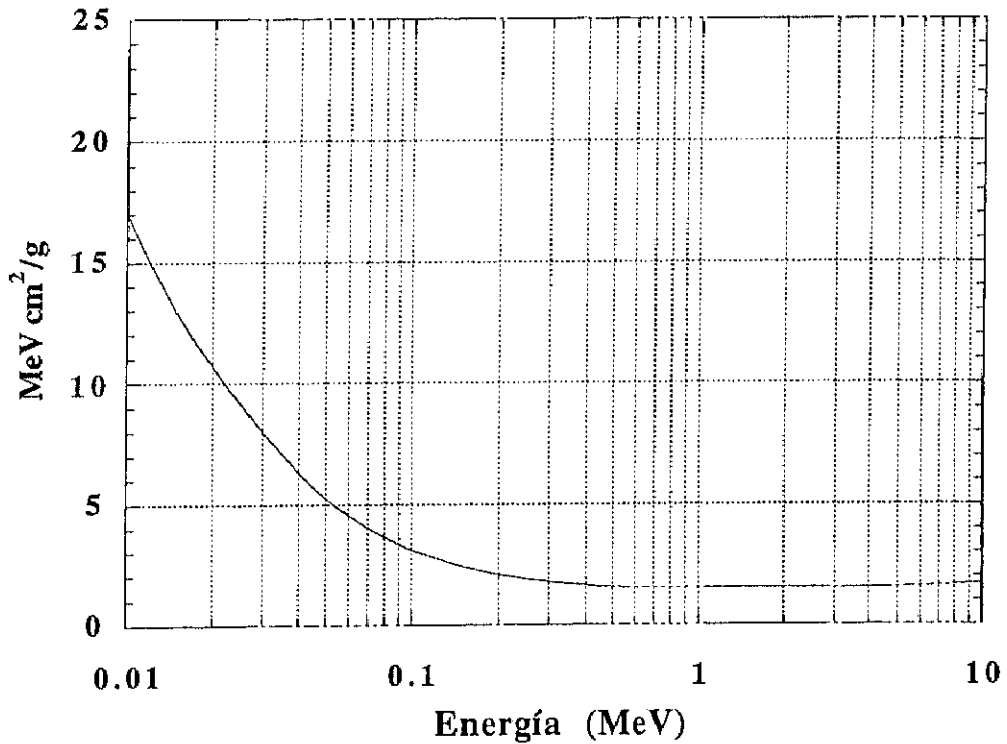
En la figura 2.1.1 se puede ver, en el caso de irradiación con electrones, que para energías mayores que 0.5 MeV, la pérdida de energía por unidad de longitud es prácticamente independiente de la energía de la partícula incidente, mientras que para energías menores claramente no lo es [53].

Cuando un haz de electrones atraviesa el material y pierde energía, si su energía es mayor que 1 MeV, además de depositar parte de ésta en el mismo material, la parte de energía perdida por radiación de frenado empieza a ser importante. A su vez esta radiación puede ser absorbida por el sistema electrónico del cristal por medio de diferentes procesos:

- *Efecto fotoeléctrico*: la energía total del fotón es absorbida en forma de ionización y energía cinética por uno de los electrones del cristal. La sección eficaz para este proceso es directamente proporcional a la quinta potencia del número atómico del átomo que absorbe e inversamente proporcional a la energía del fotón elevado a 7/2. Este efecto es dominante en el rango de los rayos x.

## 2. DAÑO POR RADIACION.

- *Efecto Compton*: este efecto comienza a ser importante a energías por encima de 100 keV. En este caso el fotón transfiere sólo parte de su energía a un electrón de el cristal. La sección eficaz para este proceso es proporcional a  $Z$  y varía mucho menos con energía que aquella para el efecto fotoeléctrico.



**Figura 2.1.1.** Pérdida de energía por unidad de longitud recorrido, por "scattering" de un electrón al interaccionar con los electrones de un sólido.

- *Producción de pares*: a energías por encima de 1.02 MeV ( $2mc^2$ ) la producción de pares electrón -positrón viene a ser importante y se produce con mayor eficiencia al subir la energía.

### 2.1.3. Colisiones elásticas.

La creación de defectos por electrones energéticos ha sido tratada por diferentes autores [54-56]. Para crear defectos a través de colisiones elásticas es necesario que el electrón incidente imparta suficiente energía a los átomos de la red de tal forma que puedan ser desplazados de su sitio. Por lo tanto la efectividad en producir daño de esta

forma dependerá de la cantidad máxima de energía que el electrón incidente pueda transferir al ión en la red,  $T_m$ , lo cual dependerá de la energía del electrón  $E$ , de su masa  $m_e$  y de la masa del ión  $M$ . Para el caso no relativista:

$$T_m = 4m_e M E / (m_e + M)^2 \quad (2.1.2)$$

y en el caso relativista:

$$T_m = 2(E + 2m_e c^2) E / M c^2 \quad (2.1.3)$$

y substituyendo los valores numéricos correspondientes a la masa del electrón y velocidad de la luz:

$$T_m = 2147.7 E (E + 1.022) / A \quad (\text{eV}) \quad (2.1.4)$$

donde  $E$  ha de ser dado en MeV y  $A$  es la masa atómica del ión en la red.

Para desplazar un átomo de su lugar en la red es necesaria una cantidad mínima de energía denominada energía mínima de desplazamiento " $T_d$ ". Esta suele tener un valor alrededor de unos 30 eV [57-61]. Así si  $T_m < T_d$  en principio el ión no será desplazado. En general electrones con energía entre 0.5 y 2 MeV tienen momento suficiente para desplazar iones de la red directamente pero no para producir múltiples desplazamientos.

La mayoría de las colisiones entre los electrones y los iones en la red no son de las denominadas colisiones directas por lo que para tener en cuenta todos los posibles procesos es necesario utilizar la sección eficaz diferencial de scattering de Rutherford para electrones relativistas [62]:

$$d\sigma(\theta) = \left( \frac{Z e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{\pi}{\beta^4 \gamma^2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos ec^3\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta \quad (2.1.5)$$

donde  $\beta = v/c$  y  $\gamma = 1/(1-\beta^2)^{1/2}$ .

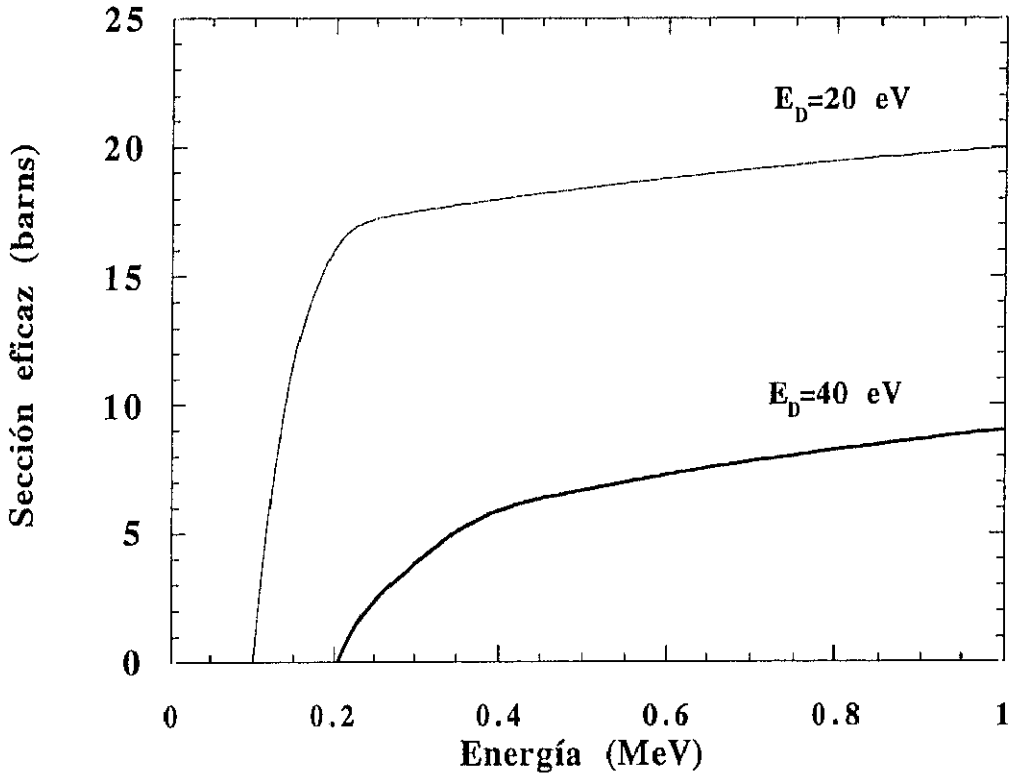
Un tratamiento más formal hecho por Mott [63], relaciona la sección eficaz mecano-cuántica con la clásica de Rutherford por  $d\sigma_{mq} = R_s d\sigma_{clásico}$ . Una forma analítica aproximada de  $R_s$  ha sido dada por McKinley y Feshbach [64]:

$$R_s = 1 - \beta^2 \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \pi \alpha \beta \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ 1 - \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (2.1.6)$$

## 2. DAÑO POR RADIACION.

La energía transferida en un ángulo  $\theta$  está relacionada a la energía que se transfiere en una colisión directa por la expresión:

$$T = T_m \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.1.7)$$



**Figura 2.1.2.** Sección eficaz teórica para desplazamientos atómicos de C por electrones para diferentes energías de desplazamiento.

Para que el ión sea desplazado se debe cumplir que  $T > T_d$ . Integrando la sección eficaz diferencial para energías desde  $T_d$  hasta  $T_m$  y considerando que  $T_d$  se encuentra cerca de  $T_m$  se llega a la expresión para la sección eficaz total:

$$\sigma = \frac{\pi Z^2 e^4 (1 - \beta^2)}{\beta^4 m_o c^4} \left( \frac{E_m}{E_d} - 1 \right) \quad (2.1.8)$$

En la figura 2.1.2. se ha representado la sección eficaz total para el caso de desplazamiento de iones de carbono para dos energías diferentes de desplazamiento. Se aprecia que para electrones de energía mayor que 0.5 MeV la sección eficaz total no presenta apenas variación.

La densidad del zafiro es de  $3.97 \text{ gr/cm}^3$  que junto con la gráfica 2.1.1. de pérdida de energía por unidad de longitud, nos indica que si incide un haz de 1.8 MeV en la muestra, la pérdida de energía es aproximadamente constante durante los dos primeros milímetros de muestra recorridos por el haz. Efectivamente, en la gráfica 2.1.1 vemos que para energías mayores que 0.5 MeV la dependencia con energía del haz incidente de la pérdida lineal de energía es prácticamente constante. Durante los dos primeros milímetros los electrones del haz pierden 1.2 MeV teniendo una energía de 0.6 MeV después de recorrer estos dos primeros milímetros, mayor que 0.5 MeV. En el tercer milímetro recorrido por el haz la energía será menor que 0.5 MeV y por lo tanto la pérdida de energía por unidad de longitud ya no será prácticamente constante.

Ha sido observado por Arnold y Compton [42] que la sección eficaz para desplazamiento de iones oxígeno en zafiro por electrones es prácticamente independiente de la energía del haz incidente para energías por encima de 0.5 MeV, de lo que se desprende que en el segundo milímetro recorrido por el haz de electrones de 1.8 MeV el número de desplazamientos por unidad de volumen es muy uniforme al igual que la excitación electrónica. Se suele dar la dosis absorbida por un cristal en dpa (desplazamientos por átomo del cristal) y en Gy (equivalente a la deposición de un Julio de energía por Kg de material). La primera magnitud da cuenta del número de átomos desplazados por átomo presente en el material. Así un dpa significaría que todo átomo en el cristal ha sido desplazado, en promedio, una vez.

## **2.2. DEFECTOS PRODUCIDOS POR LA RADIACION.**

### **2.2.1. Tipos de defectos.**

Cuando un cristal está sujeto a irradiación con electrones se producen cambios en éste que bien pueden ser debidos a la generación de nuevos defectos o a la modificación de defectos ya existentes. Estos defectos se dividen en tres categorías: Defectos electrónicos, que implican cambios en el estado de carga de impurezas presentes en el material. Defectos iónicos, que consisten en iones desplazados de su sitio en la red. Defectos extendidos, como son agregación de impurezas, de vacantes etc.

## 2. DAÑO POR RADIACION.

- *Cambios de valencia de impurezas en el cristal.* En todas las muestras existen impurezas en mayor o menor proporción. Al incidir el haz de electrones en el material electrones en la banda de valencia pasan a la banda de conducción y electrones en estados localizados en alguna impureza u otro defecto pueden también pasar a la banda de conducción. Una vez ahí se pueden mover a lo largo del cristal hasta ser atrapados de nuevo en un defecto o recombinarse con un hueco. El estado de carga de las diferentes impurezas en el material dependerá de las secciones eficaces para los diferentes procesos mencionados, la distancia en energías de los niveles de energía de los diferentes defectos, la temperatura y de la tasa de dosis.

- *Vacantes:* El sitio vacío correspondiente a un ión o átomo se le llama vacante. En los metales donde sólo hay una red sólo existe una clase de vacantes. En cristales iónicos al haber dos subredes existen dos tipos de vacantes: aniónica y catiónica. A la vacante aniónica neutra con respecto al resto de la red se le llama centro F. Si perdiera un electrón se denominaría  $F^+$ .

- *Agregación de vacantes:* En diferentes casos han sido observados grupos de vacantes por irradiaciones prolongadas, tratamientos térmicos o por bleaching tanto en metales alcalinos [65] como en óxidos [66].

- *Intersticiales:* Cuando un átomo o ión es desplazado de su sitio en la red éste puede volver a su sitio, viajar hasta la superficie, atraparse en alguna imperfección o moverse de posición intersticial en posición intersticial hasta que se recombina con una vacante. Al par vacante - intersticial se le llama par de Frenkel.

- *Agregación de intersticiales:* Al igual que se forman agregados de vacantes cabe la posibilidad de que se formen agregados de intersticiales aunque estos últimos han sido menos investigados y existe poca evidencia experimental sobre su existencia [67,68].

- *Defectos extendidos:* ha sido mostrado que en el caso de algunos óxidos y metales alcalinos la irradiación produce defectos de gran tamaño tales como lazos de dislocación y voids. Estos defectos extendidos pueden modificar de forma apreciable las propiedades mecánicas del material [69-71].

Como ya se ha dicho, el efecto de la irradiación con electrones es la deposición de energía en el material por un lado produciendo pares vacante - intersticial a través de una ionización elástica y por otro produciendo excitación electrónica de muy diversas maneras. Se ha generado el par vacante-intersticial, si el intersticial se ha desplazado

suficientemente lejos del lugar original de tal forma que no ha habido recombinación inmediata, el intersticial se moverá por el material con una movilidad dependiente de la temperatura. En su recorrido se encontrará en general defectos, generalmente impurezas o líneas de dislocación, en los cuales puede quedar anclado. La estabilidad de esta unión dependerá también de la temperatura, a mayor temperatura menor estabilidad. También se encontrará con otros intersticiales con los cuáles en principio se podrá agregar. Finalmente se podrá encontrar con una vacante con la que se podrá recombinar.

La movilidad de un intersticial es generalmente mayor que la de la vacante correspondiente. Pero si la temperatura es suficientemente alta y también como efecto de la radiación las vacantes también se pueden mover estabilizándose con otro defecto tal como líneas de dislocación o impurezas o agregándose entre ellas.

La dinámica de vacantes e intersticiales está fuertemente acoplada a la excitación electrónica que produce la radiación. Ha sido observado que la movilidad de las vacantes depende fuertemente del estado de carga de estas en los haluros alcalinos [72] y lo mismo podría ocurrir con los intersticiales. El mismo efecto ha sido observado en el caso de la movilidad de impurezas presentes en MgO [73,74]. Además el estado de carga de los diferentes defectos en el material depende de la temperatura y tasa de dosis. De todo esto se desprende que la dependencia de la dinámica del daño por radiación con temperatura y tasa de dosis es extremadamente compleja.

Finalmente vale la pena destacar que la relación entre la energía depositada en forma de excitación electrónica y por procesos de desplazamiento en el caso de irradiaciones con electrones, puede diferir con respecto a las irradiaciones con otro tipo de partículas, como neutrones, partículas alfa o iones por lo que hay que ser particularmente cauto a la hora de comparar los resultados entre unos casos y otros.

## **2.3. TEORIA DE COLOIDES.**

### **2.3.1. Introducción.**

Ha sido propuesto por Hodgson [37] que el RIED podría muy bien estar relacionado con la formación de coloides ya que el aumento de conductividad observado sigue muy bien la teoría de Jain - Lidiard [46] . En el capítulo 5 se mostrará que efectivamente los coloides juegan un papel importante en el RIED. Por ello aquí se va a dar una pequeña introducción a la teoría de coloides (para mayor información se puede consultar el trabajo de revisión de A.E. Hughes y S.C. Jain [75]): se mostrará primero la

teoría de Mie, a continuación el aumento de conductividad debido a la formación de coloides y finalmente se dará un modelo del proceso seguido en su formación.

### 2.3.2. Teoría de Mie.

De acuerdo con la teoría de Mie el coeficiente de extinción óptica debido a una concentración diluida de N esferas de radio R y volumen V diluidas en un medio dieléctrico viene dado por [76,77]:

$$\gamma = \frac{6\pi NV}{\lambda'} \text{Im} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \left( \frac{a_i - p_i}{2\alpha^3} \right) \quad (2.3.1)$$

donde  $\lambda'$  es la longitud de onda de la luz en el medio y  $\alpha=2\pi R/\lambda'$ . Las cantidades  $a_i$  y  $p_i$  determinan las contribuciones de varios multipolos eléctricos y magnéticos a la extinción.

Afortunadamente en el límite  $2\pi R/\lambda' \ll 1$  únicamente el término para dipolo eléctrico  $a_1$  es significativo. En tal caso se puede demostrar que el coeficiente de extinción puede ser escrito de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{18\pi NV m_o^3}{\lambda} \left\{ \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2m_o^2)^2 + \epsilon_2^2} \right\} \quad (2.3.2.)$$

en este caso  $\lambda$  es la longitud de onda en el vacío,  $\epsilon_1 = \epsilon_0 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \omega_0^2)$  y  $\epsilon_2 = \omega_p^2 \omega_0 / \omega (\omega^2 + \omega_0^2)$ ,  $m_o^2$  es la constante dieléctrica real del medio,  $\omega_p$  es la frecuencia de plasmón del metal que constituye el coloide,  $\omega_0$  es la frecuencia de colisión según la teoría de Drude [78].

La absorción de luz por el coloide se produce debido a que el campo electromagnético asociado a la luz incidente produce una polarización en el "gas de electrones" asociado al coloide metálico según el modelo de Drude. Esta polarización oscila con la frecuencia de la luz incidente y puede interaccionar con la frecuencia de plasma del gas de electrones produciéndose un fenómeno de resonancia. La frecuencia a la cuál se produce la resonancia depende de la frecuencia de plasma y del índice de refracción de la matriz. De la expresión 2.3.2. resulta claro que se produce resonancia cuando se verifique la igualdad  $\epsilon_1 + 2m_o^2 = 0$ . Por lo que la longitud de onda a la que se produce el máximo de absorción y la anchura a la mitad de altura del pico de absorción viene dado por las expresiones:



$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} (\epsilon_o + 2m_o^2)^{1/2}, \quad \Delta\lambda = \frac{2\pi c \omega_o}{\omega_p^2} (\epsilon_o + 2m_o^2) \quad (2.3.3)$$

En lo que se refiere a propiedades ópticas los coloides se dividen en tres grupos según el tamaño [75]:

- Grupo I. Coloides muy pequeños donde  $R < 5$  nm. Para estos tamaños las aproximaciones en la teoría de Mie mostradas anteriormente son válidas pero hay que hacer algunas modificaciones debido al tamaño extremadamente pequeño de los coloides.

- Grupo II. Coloides pequeños.  $5\text{nm} < R < 10$  nm. En este caso las aproximaciones introducidas son completamente válidas.

- Grupo III. Coloides grandes. Se consideran coloides grandes los que tienen un tamaño superior a 10 nm. A partir de este tamaño es necesario introducir más términos de la expansión de Mie.

### 2.3.3. Modificaciones a la teoría de Mie para coloides muy pequeños.

En los resultados que se muestran en 5.5. se trata con coloides de los que aquí se califican como coloides muy pequeños. Para estos hay que introducir algunas modificaciones para las que existen dos teorías, clásica y cuántica.

En la *teoría clásica*, desarrollada por Doyle y Agarwall [77] y Kreibig y Fragstein [79] se considera que cuando el tamaño del coloide es muy pequeño, el scattering que sufren los electrones con las paredes del coloide introduce una disminución apreciable en el recorrido libre medio de los electrones. El recorrido libre medio de los electrones en el volumen del coloide pasa a ser:

$$\frac{1}{l_{ef}} = \frac{1}{l_{\infty}} + \frac{1}{bR} \quad (2.3.4)$$

donde "b" depende del proceso de scattering en las paredes del coloide y R es el tamaño del coloide. La frecuencia de colisión que se obtenía a partir de la teoría de Drude entonces pasa a ser.

$$\omega_o(R) = \omega_o(\text{volumen}) + \frac{V_F}{bR} \quad (2.3.5)$$

donde  $V_F$  es la velocidad de Fermi para el metal. El segundo término empieza a ser importante cuando el tamaño del coloide es comparable al recorrido libre medio de un electrón en el metal.

En la *teoría cuántica* de sólidos el número de niveles de energía discretos en un cristal es del orden del número de átomos en el cristal. Si una partícula coloidal contiene un número muy pequeño de electrones de conducción,  $N_e$ , el intervalo entre los niveles permitidos de energía en la banda de conducción viene a ser apreciable del orden de  $E_F/N_e$  donde  $E_F$  es la energía de Fermi. La consecuencia de esto es una disminución de la movilidad de los electrones. Este efecto cuántico del tamaño del coloide ha sido investigado por diferentes autores[80-83] y de acuerdo con ellos  $\epsilon_2$  se puede escribir:

$$\epsilon_2 = \epsilon_2(\text{volumen}) + \epsilon_2(\text{superficie})$$

donde  $\epsilon_2(\text{superficie}) = \text{constante}/R$ .

Tanto en el modelo clásico como en el cuántico la disminución en el tamaño del coloide tiene como consecuencia un ensanchamiento en la banda de absorción asociada al coloide. En el modelo cuántico cabe la posibilidad de que para tamaños muy pequeños aparezca estructura en la banda.

### 2.3.4. Conductividad debida a la formación de coloides.

Ha sido observado experimentalmente en los haluros alcalinos un incremento en la conductividad debido a la formación de coloides [84]. El modelo que usualmente se utiliza para explicar este aumento en la conductividad se basa en emisión termiónica de electrones en la superficie del coloide metálico con la energía de Fermi correspondiente al metal en cuestión a la banda de conducción del cristal que lo rodea.

Mott y Gurney [85] dan expresiones para la densidad de electrones en la banda de conducción de un cristal iónico en contacto con la superficie de un metal:

$$n_c = n_s \left( \frac{x_0}{x_0 + x} \right)^2 \quad (2.3.6)$$

donde la distancia de apantallamiento de carga espacial  $X_0$  es:

$$x_o = \left( \frac{2\pi m_e e^2}{\epsilon k T} \right)^{-1/2} \quad (2.3.7)$$

y

$$n_i = 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp[-(\phi - \chi)/kT] \quad (2.3.8)$$

### 2.3.5. Formación de coloides bajo irradiación.

Existe un modelo debido a Jain y Lidiard para el crecimiento de coloides observado en la irradiación de los haluros alcalinos [46]. En este modelo, los autores consideran la formación de coloides metálicos por la acumulación de centros F producidos directamente por irradiación. Los centros F se mueven (activados térmicamente por lo que el fenómeno, por ejemplo en ClNa, ocurre a temperaturas alrededor de 200 °C) por el cristal de forma aleatoria hasta llegar a un coloide donde quedan atrapados, aumentando de esta manera el tamaño del coloide. La densidad de centros F, intersticiales I, líneas de dislocación y tamaño de los coloides viene determinada por diferentes reacciones entre estos. La radiación genera un número de pares centro F e intersticial I por unidad de tiempo. Los intersticiales I son muy móviles y se recombinan con centros F en el cristal. Los coloides actúan como sumideros tanto para los centros F como para los intersticiales I. Sin embargo los coloides emiten térmicamente centros F al cristal pero no emiten intersticiales ya que la energía necesaria en el primer caso es mucho menor que en el segundo. Con todo esto las siguientes ecuaciones dan cuenta del cambio con tiempo de la concentración de centros F e intersticiales I:

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} &= K' - K_1 C_F - K_2 C_F C_I \\ \frac{dC_I}{dt} &= K - K_3 C_F - K_2 C_F C_I \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

K es el número de pares F-I producidos por la irradiación por unidad de tiempo mientras que K' es la suma de K y el número de centros F emitidos por unidad de tiempo desde los coloides al cristal.  $K_1 C_F$  da el número de centros F atrapados por unidad de tiempo en coloides o líneas de dislocación y  $K_3 C_I$  es el correspondiente para los intersticiales.  $K_2 C_F C_I$  da cuenta de la recombinación entre centros F e intersticiales.

$K_1$  y  $K_3$  vienen dados por las relaciones [86,87]:

## 2. DAÑO POR RADIACION.

$$K_1 = D_F(4\pi r_c C_c + z_F \rho_d)$$

$$K_3 = D_I(4\pi r_c C_c + z_I \rho_d) \quad (2.3.10)$$

en las cuáles  $D_F$  y  $D_I$  son los coeficientes de difusión de centros F e intersticiales I respectivamente,  $C_c$  es la concentración de coloides y  $r_c$  el radio de los coloides mientras que  $\rho_d$  es la densidad de líneas de dislocación. En cuanto a  $K_2$  se puede obtener de la igualdad

$$K_2 c_F c_I = \Gamma_I \zeta c_F c_I \quad (2.3.11)$$

donde  $\Gamma_I$  es la frecuencia de salto del intersticial y  $\zeta$  es el número de vecinos más próximos de un centro F. Esta expresión nos dice que debido a que la movilidad del intersticial es mucho mayor que la del centro F el ritmo al cuál se recombinan, es el producto del ritmo al cuál los intersticiales llegan a posiciones intersticiales en la red por la probabilidad de que al llegar a una de estas posiciones intersticiales haya recombinación con un centro F.

Los autores encontraron que la ecuación para la fracción molar de aniones formando parte de coloides era:

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{4\pi r_c C_c \rho_d}{(4\pi r_c C_c + z_I \rho_d)} \left\{ (z_I - z_F) \left( \frac{K D_F D_I}{K_2} \right) - z_I D_F c_F^e \right\} \quad (2.3.12)$$

donde  $C_M$  es la concentración de iones catiónicos que se encuentran formando parte de algún coloide y  $C_F^e$  es la concentración de centros F en equilibrio con la superficie coloidal.

De la expresión 2.3.12 se sacan importantes conclusiones. La primera es que la movilidad de los intersticiales influye la formación de coloides solamente a través de la densidad de nucleación pues el cociente  $D_I/K_2$  es independiente de la movilidad de los intersticiales. La segunda es que el crecimiento de los coloides a alta temperatura se encuentra limitado por la evaporación de centros F desde el coloide al cristal. Finalmente la temperatura a la cuál ocurre el máximo en el crecimiento coloidal se desplaza a temperaturas más altas al aumentar la tasa de dosis a la cuál se irradie la muestra.

## 2.4 SIMULACION DE LAS CONDICIONES EN UN REACTOR DE FUSION.

La mejor forma de conocer los diferentes efectos de la radiación en los materiales que se pretenden utilizar en los reactores de fusión sería someterlos a las condiciones de irradiación en las que realmente se encontrarán. Desgraciadamente en la actualidad no existe ninguna fuente que produzca un flujo de neutrones de 14.1 MeV comparable al esperado. Las fuentes que se utilizan en la actualidad ofrecen sus ventajas y desventajas en lo que se refiere sobre todo a su relevancia para fusión y facilidades para la realización de experimentos. A continuación se muestra brevemente las posibilidades que hay en la actualidad [88]:

- Irradiación con neutrones en reactores de fisión con espectros de energía entre 0.1 y algunos MeV.
- Bombardeo con iones pesados con energías del orden del MeV en aceleradores.
- Bombardeo con iones ligeros (protones, deuterones, partículas  $\alpha$ ) con energías entre 5 y 50 MeV en ciclotrones.
- Irradiación con electrones de energía del orden de MeV en aceleradores o microscopio electrónico de alto voltaje.
- Irradiación con neutrones de 14 MeV en aceleradores.

Desde un punto de vista básico las fuentes de radiación enumeradas arriba se diferencian entre ellas en el tipo de partícula (neutrones, electrones, iones ligeros e iones pesados), en el rango de energías (desde décimas de MeV hasta 50 MeV) y en el flujo que son capaces de producir. La sección eficaz para producir desplazamientos atómicos y para la deposición de energía por excitación electrónica puede variar mucho con el tipo de partícula y con la energía de ésta. Así en el caso de irradiación con neutrones la probabilidad de una colisión con átomos del cristal es baja pero la cantidad de energía depositada de esta forma alta. En cambio en el caso de partículas cargadas la sección eficaz para este tipo de procesos es alta pero la energía cedida baja y además la irradiación con partículas cargadas produce una gran excitación electrónica [89], lo que no ocurre con neutrones [5].

## 2. DAÑO POR RADIACION.

También puede tener importantes consecuencias las tasas de dosis a las cuáles se realizan las irradiaciones . Así por ejemplo la formación de coloides, los cuáles pueden modificar drásticamente las propiedades de un cristal, depende fuertemente de la tasa de dosis utilizada [46].

La producción de neutrones de 14 MeV en aceleradores tiene el grave inconveniente de que los flujos obtenidos son extremadamente bajos en comparación con lo que se espera en un reactor de fusión. Además las muestras irradiadas se activan y los experimentos son muy caros

La irradiación con iones pesados [90] tiene como gran inconveniente que su penetración en el material es muy pequeña lo que obliga a utilizar muestras muy delgadas o energías muy altas.

Los iones ligeros permiten crear daño homogéneo y variar la razón He/dpa. Las muestras irradiadas han de tener un espesor muy limitado.

Las irradiaciones en reactores [91] tienen como primer inconveniente que los flujos son inferiores a los esperados en los reactores de fusión y que el espectro de energías que ofrecen difiere notablemente del que se necesitaría. La razón de creación He/dpa es distinta a la de los neutrones de 14 MeV. Finalmente ofrecen grandes dificultades a la hora de realizar medidas in-situ.

Las irradiaciones con electrones en aceleradores tienen como mayor ventaja la facilidad de realizar medidas in - situ. Pueden producir flujos elevados comparables al esperado en reactores de fusión. . La diferencia en carga y masa entre electrones y neutrones introduce diferencias en la interacción de la partícula incidente con el material lo que produce diferencias notables en las secciones eficaces de los diferentes procesos de deposición de energía. El área irradiada es muy pequeña y existe durante irradiación una distribución desconocida de de gradientes térmicos y tensiones. A pesar de todo esto los experimentos en aceleradores permiten la realización de medidas que no es posible en los otros tipos de instalaciones mencionados lo que les confiere un valor como instrumento científico excepcional [92-94].



## **Capítulo 3.**

### **Características principales del $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

*Estructura cristalina y propiedades  
del  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

*Defectos puntuales en el  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*





### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

##### 3.1. Estructura cristalina y propiedades del $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede cristalizar en dos fases diferentes denominadas  $\alpha$  y  $\gamma$ . La estructura del  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cuál se puede obtener por evaporación de películas delgadas o por oxidación del aluminio a temperaturas por debajo de 1100 °C, es cúbica [95,96] y por ello más fácil de entender que la del  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que es precisamente el material que aquí se trata. Este puede verse aproximadamente como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O<sup>2-</sup> estando 2/3 de los intersticios octaédricos ocupados por iones Al<sup>3+</sup> [97,98]. El empaquetamiento se encuentra ligeramente distorsionado debido a la atracción entre los iones oxígeno y los iones aluminio. Por otro lado la repulsión entre los iones de aluminio hace que se incrementen sus distancias relativas alrededor de un 20 % a lo largo del eje c, rompiendo así la simetría hexagonal en favor de la romboédrica. Cada ión de aluminio tiene tres iones de oxígeno a una distancia de 1.89 Å y tres más a 1.93 Å. La menor distancia O-O es de 2.49 Å. La celda unidad se encuentra formada por 6 moléculas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siendo las dimensiones de esta celda 12.99 y 4.76 Å.

El  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aparte de ser una piedra preciosa muy apreciada al encontrarse en forma monocristalina (zafiro) y conteniendo Cr (rubí), es una material que tiene un gran interes tecnológico. Por su amplio rango de transparencia (desde 140 hasta 6000 nm aproximadamente) el  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma monocristalina tiene una gran importancia práctica como material óptico. Dopado con Ti o Cr se utiliza extensamente como material láser. En el campo de la microelectrónica es utilizado como sustrato en estructuras SOS. Por otro lado debido a su alto punto de fusión (2040 °C) y a su baja conductividad térmica es idóneo como material refractario en hornos de alta temperatura. Finalmente es un material muy resistente a la radiación por lo que es considerado un aislante candidato a ser usado en los futuros reactores de fusión.

El material que se ha utilizado en este trabajo procede de la compañía Union Carbide. Es un zafiro de alta pureza denominado "UV-Grade Sapphire" y crecido por el método Czochralski. Este método permite la obtención de un cristal con un contenido de defectos muy inferior al que se tendría por el método Verneuil o de arco de fusión. En la tabla 3.1 se muestra el contenido de impurezas en dicho material [99].

**Tabla 3.1. Contenido de impurezas (ppm) del zafiro suministrado por Union Carbide denominado "UV-Grade Sapphire".**

<b>Elemento</b>	<b>ppm</b>	<b>Elemento</b>	<b>ppm</b>
Ba	<0.5	Na	<10
Be	<0.2	Ni	<10
Ca	<6	Si	<100
Cr	<0.5	Sr	<0.2
Cu	4.2	Ti	<2
Fe	22	V	<2
Ga	<25	Y	<0.3
Li	<5	Zn	<2
Mg	<10	Zr	<2
Mn	<2		

### **3.2. Defectos puntuales en $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Ya que este trabajo, como se verá, está estrechamente relacionado con los centros F, F<sup>+</sup> en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a continuación se expone de forma resumida los resultados más relevantes encontrados en la literatura relacionada con estos.

#### **3.2.1. Producción de vacantes en $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por métodos energéticos.**

##### **3.2.1.1. Energía umbral de desplazamiento.**

Una magnitud de importancia fundamental a la hora de determinar el daño producido en un material cuando éste es irradiado con un haz de electrones es la energía umbral de desplazamiento  $E_d$  de los iones que forman la red cristalina. En el caso del  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existen un valor de  $E_d$  para cada subred. Un primer valor de  $E_d$  para desplazar los iones oxígeno fue encontrado por G.W. Arnold y W.D. Compton[42]. Estos irradiaron una muestra de zafiro con electrones de diferentes energías en un acelerador Van de Graaff a 77 K. Luego, a partir de la dependencia con la energía de irradiación de la altura banda de absorción óptica asociada a centros F alrededor de 205 nm obtuvieron un valor

### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

para la energía umbral de desplazamiento de iones oxígeno de 90 eV. G.P. Pells y D.C. Phillips [43], y A.Y. Stathopoulos y G.P. Pells [100] encontraron valores de  $E_d$  de 18 y 76 eV para el aluminio y el oxígeno respectivamente. En este caso no medían ninguna magnitud asociada a los efectos primarios generados sino que con un microscopio electrónico de alto voltaje observaron la formación de lazos de dislocación. Finalmente P. Agnew [101] determinó el valor de  $E_d$  para desplazamiento de los iones aluminio comparando la concentración de centros V, valor obtenido a través de medidas de absorción óptica, inducidos por el bombardeo con electrones en un acelerador y ajustando la dependencia con la energía de irradiación. Obtuvo un valor de 24 eV siendo en este caso la mayor fuente de error el factor de oscilación del centro V. También en este mismo trabajo obtuvo un valor de  $E_d$  para los iones oxígeno, reduciendo la energía del haz de electrones hasta que no se observaba aumento en la banda de absorción asociada a las vacantes de oxígeno. En este caso encontró un valor de 79 eV.

#### 3.2.1.2. Comparación entre las diferentes fuentes de irradiación.

Comparando los espectros de absorción en zafiro que típicamente se obtienen tras irradiar con neutrones de fisión o iones [42,102-108] con aquellos que se obtienen tras irradiar con electrones [42,102] se observa que mientras que en el último caso sólo aparece una banda prominente alrededor de 205 nm asociada a centros F y cierta absorción que se extiende hacia el visible sin apenas estructura, en el caso de las irradiaciones con neutrones o iones, junto a la banda alrededor de 205 nm aparecen numerosas bandas asociadas a centros F<sup>+</sup> y agregados tipo F<sub>2</sub>. Esto tiene bastante sentido ya que la densidad de energía depositada por desplazamiento por partícula irradiante es mucho mayor en el caso de los neutrones e iones lo que posibilita la formación de agregados de vacantes y por lo tanto también los procesos de intercambio de carga entre centros F y agregados de vacantes de oxígeno, lo que podría explicar el aumento en la proporción de centros F<sup>+</sup> con respecto a la de centros F al aumentar la densidad local de daño.

Merece la pena destacar el trabajo de B.D. Evans y M. Stapelbroek por su relevancia para fusión [108]. Estos hicieron observaciones a baja temperatura de bandas de absorción óptica en zafiro de alta pureza expuesto a radiación de neutrones de 14.8 MeV. En este trabajo compararon los datos obtenidos con anterioridad con neutrones de fisión, concluyendo que cualitativamente los espectros de absorción son equivalentes.

### 3.2.2. Absorción óptica asociada a las vacantes de oxígeno.

Dentro del ancho gap del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (los valores encontrados están entre 8.7 y 9.5 eV [109,110]) se encuentran numerosos estados localizados asociados a diferentes defectos. Dichos estados dan lugar a procesos de emisión y absorción óptica cuyo defecto asociado, posición del máximo, anchura total a mitad de altura y referencias de alguno de ellos se dan en las tablas 3.2. y 3.3. En éstas se incluyen bandas asociadas a centros F,  $\text{F}^+$ , V y centros tipo  $\text{F}_2$  y a impurezas presentes en las muestras aquí utilizadas según el análisis cuyo resultado se ha mostrado en la tabla 3.1.

Una característica que diferencia a las bandas tanto de emisión como de absorción asociadas a los centros  $\text{F}^+$  con respecto a la asociada a los F es la asimetría que presentan con respecto al eje c del cristal. Esto fue primeramente observado por Mitchell, Ridgen y Townsend realizando medidas de absorción óptica en muestras de zafiro irradiadas con neutrones y electrones [102]. El grado de asimetría que estos autores observaron en las diferentes bandas, donde también se incluyen bandas asociadas a centros tipo  $\text{F}_2$  se muestra en la tabla 3.4.

Los dos centros tipo F difieren en su fotoconductividad: el centro  $\text{F}^+$  no muestra fotoconductividad alguna mientras que el centro F lo hace a temperaturas tan bajas como 10 K [105]. Esto nos indica que el nivel excitado del centro F se encuentra o bien muy cerca o bien en la banda de conducción.

El primer indicio de que las bandas de absorción óptica en 4.8 y 5.4 eV correspondían a centros  $\text{F}^+$  se debe a un trabajo de K.H. Lee y J.H. Crawford[103]. Estos realizaron un estudio del efecto que tenía la excitación óptica en las bandas en 6.1, 5.4, 4.8, y 4.1 eV inducidas por irradiación con neutrones en zafiro. Observaron que la excitación óptica en 6.1 eV producía un crecimiento de las bandas en 5.4, 4.8 y 4.1 eV y un decrecimiento de la banda en 6.1 eV. Por otro lado al iluminar la muestra con luz de 4.8 eV se producía una restauración de la banda en 6.1 eV y una bajada de las bandas en 5.4, 4.8, 4.1 y 2.7 eV y también se producía una subida de la banda en 3.5 eV. Esto indicaba que por efecto de la luz ultravioleta se producía intercambio de carga entre los diferentes defectos llegando a la conclusión de que la banda en 6.1 eV correspondía a un centro F y la banda en 4.8 eV a un  $\text{F}^+$ : al iluminar el cristal con luz de 6.1 eV el centro F pasaba a un estado excitado de tal forma que era posible que el electrón pasara a la banda de conducción abandonando el defecto que pasa a ser un centro  $\text{F}^+$ .

### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 3.2. Datos encontrados en la literatura relativos a defectos intrínsecos en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Defecto	Absorción		Emisión			Ref.
	Máximo (eV)	FWHM (eV)	Máximo (eV)	FWHM (eV)	$\tau$	
F	6.1	0.3				[103]
	6.05 ± 0.02	0.67 ± 0.05 ( $\vec{E} \perp \vec{c}$ )				[104]
	6.05 ± 0.02	0.78 ± 0.1 ( $\vec{E} // \vec{c}$ )				
	6.11	0.68	3.0		10 ms	[105]
	6.05	0.79				
	6.1		3.0		36 ± 4 ms	[106]
F <sup>+</sup>	4.8	0.27	3.75			[103]
	4.85 ± 0.01	0.41 ± 0.02 ( $\vec{E} // \vec{c}$ )				[104]
	4.84 ± 0.01	0.44 ± 0.01 ( $\vec{E} // \vec{c}$ )	3.82 ± 0.01	0.34 ± 0.01	<7ns	
	4.85	0.42	3.82		<50ns	[105]
F <sup>+</sup>	5.41 ± 0.03	0.32 ± 0.05	3.82 ± 0.01	0.34 ± 0.01	<7ns	[104]
	5.34 ± 0.02	0.43 ± 0.06				
	5.42	.....	3.82		<50ns	[105]
F <sup>+</sup>	6.3 ± 0.2	<0.8				[104]
V	3					[117]
F <sub>2</sub>	3.46	0.18	3.27			[107]
	3.37	.....	1.49			[108]
	3.74	0.23				
	4.1	0.20	3.85			
F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.8	0.28	1.25			[108]
	2.2					
F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.5					[118]

**Tabla 3.3. Posición de los máximos de las bandas de absorción y emisión asociadas a diferentes impurezas.**

Defecto	Absorción (eV)	Emisión (eV)	Ref.
Ni <sup>3+</sup>	3.16 4.6 3.09		[119,120] [121]
Cr <sup>2+</sup>	5.4		[122]
Cr <sup>3+</sup>	2.63 3.37 4.43 5.64 2.25 3.10	1.72 1.75 1.84 (lateral) (principal) (lateral)	[123] [120,121,124] [124,125]
Fe <sup>3+</sup>	4.84 6.20 3.08 4.84 5.44 6.20 4.78 6.38 7.2		[126] [127] [120]
Ga <sup>3+</sup>	8.5	4.61 5.15 5.58	[128]
Co <sup>2+</sup>	2.1 2.3 2.53 3.26 2.65		[129] [130]
Co <sup>3+</sup>	1.93 2.85 1.85 2.98		[130] [121]
Ti <sup>4+</sup>	5.4	3.0	[131-134]
Ti <sup>3+</sup>	2.5	1.65	[135]

### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sin embargo no consiguieron encontrar una explicación convincente de la conversión de un centro  $\text{F}^+$  a centro  $\text{F}$  ( el modelo de Choi y Takeuchi [111] capaz de explicar el proceso elegantemente se desarrollaría cuatro años más tarde).

#### 3.2.3. Luminiscencia asociada a las vacantes de oxígeno.

La banda de emisión asociada a los centros  $\text{F}$  se encuentra alrededor de 3 eV y la asociada a los centros  $\text{F}^+$  en 3.8 eV tal como se muestra en la tabla 3.2. K.H. Lee y J.H. Crawford [104] estudiaron la emisión luminosa producida en una muestra de zafiro que había sido irradiada con neutrones. Observaron que excitando con luz en 4.8 eV se producía emisión alrededor de 3.75 eV. La correlación entre la polarización de la luz con la que se excitaba la muestra y la polarización de la luz emitida indicaba que la emisión en 3.75 eV debía estar asociada a los centros  $\text{F}^+$ .

B.D. Evans y M. Stapelbroek realizaron un estudio sobre propiedades ópticas en zafiro de alta pureza irradiado con neutrones de 14 MeV, tomando espectros de absorción óptica, emisión y excitación [104]. Encontraron que los espectros de excitación polarizada a baja temperatura para la banda de luminiscencia en 3.8 eV resultaba bien correlacionada con absorción polarizada en 4.8 eV y en 5.4 eV. Dieron un límite superior para el tiempo de vida media de la emisión en 3.8 eV menor que 7 nanosegundos a temperaturas de 8, 77 y 295 K.

B.G. Draeger y G.P. Summers [105] observaron en muestras de zafiro que habían sido coloreadas durante el crecimiento que al iluminar la muestra con luz de 6.1 eV a 10 K, la banda asociada a los centros  $\text{F}$  disminuía a la vez que se producía fotoconductividad y una banda de emisión alrededor de 3 eV y vida media alrededor de 10 ms. Observaron que la dependencia espectral de la fotorespuesta y el espectro de excitación eran muy semejantes al de la banda de absorción en 6.1 eV. Después de hacer esto aparecía una banda de emisión en 3.8 eV cuya vida media era menor que 50 nanosegundos y cuyo espectro de excitación tenía dos picos en 4.8 y 5.4 eV y un hombro en 5.9 eV. No observaron fotoconductividad asociada a los centros  $\text{F}^+$ .

K.H. Lee y J.H. Crawford [106] encontraron que la excitación en 4.8 y 5.3 eV producía la banda de emisión en 3.8 eV. También observaron una banda de emisión en 3.0 eV en una muestra coloreada substractivamente. En muestras irradiadas con neutrones resultaba más difícil ver esta banda. De estas medidas a 77 K encontraron que la vida media de esta emisión era 36 milisegundos. Repitiendo las medidas a 300 K observaron una nueva componente del tiempo de vida media de la emisión en 3 eV mayor que la



encontrada previamente. Propusieron que el largo tiempo de decaimiento era consecuencia de una transición prohibida y que la dependencia con temperatura se debía al papel jugado por impurezas capaces de atrapar y liberar electrones.

**Tabla 3.4. Grado de asimetría para diferentes bandas de absorción observadas en irradiaciones con neutrones y electrones.**  $\left( A = \frac{OD(E//c)}{OD(E\perp c)} \right)$ .

Defecto	Energía en el máximo (eV)	Irradiada con neutrones.	Irradiada con electrones.
F	6.10	A=1	A=1
F+	4.80	A>1.20	A>1.5
F+	5.34	A<0.55	.....
F <sub>2</sub>	2.80	A>1.65	.....
F <sub>2</sub>	3.47	A>1.24	A>1.6
F <sub>2</sub>	4.10	A>1.20	.....
F <sub>2</sub>	3.80	A<0.50	A<1.0

Respecto a la absorción y emisión asociada a centros tipo F<sub>2</sub> los primeros datos corresponden al trabajo de E.W.J. Mitchell, J.D. Ridgen and P.D. Townsend[102]. L.S. Welch, A.E. Hughes y G.P. Pells [107] estudiaron a baja temperatura la polarización, absorción óptica y bandas de luminiscencia de un defecto generado en zafiro al ser irradiado con protones y neutrones rápidos. Observaron que el centro tenía una banda de absorción en 358 nm y una imagen espejo de emisión en 379 nm. Las medidas con luz polarizada mostraron que la transición de momento dipolar del defecto estaba situada a 40° del eje c del cristal y las bandas finalmente fueron asignadas a un defecto que consiste en dos vacantes de oxígeno juntas que han atrapado uno o más electrones. En trabajos posteriores se identificaron diferentes bandas tanto de absorción como de emisión asociadas a centros tipo F<sub>2</sub> con diferente estado de carga [105,107,108,112,113].

### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2.4. Modelos teóricos para las vacantes de oxígeno en $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En el sencillo modelo desarrollado por Mollwo para los haluros alcalinos se considera un centro F como un pozo cuántico de tamaño el del parámetro de red del cristal en cuestión donde se encuentra encerrado un electrón [114]. Este modelo era capaz de explicar la variación de la posición del pico de absorción óptica asociado a un centro F de un haluro alcalino a otro al variar el parámetro de red. Sin embargo para explicar otros aspectos relacionados con los centros F hay que recurrir a modelos más complejos. Aquí se van a mostrar de forma resumida dos modelos, los cuáles gozan de mayor o menor aceptación, que fueron desarrollados para describir las vacantes de oxígeno en el zafiro.

##### 3.2.4.1. Modelo de La, Bartram y Cox.

Estos tres autores usaron el modelo de Gourary y Adrian ( "Point-Ion model") [115] utilizado de forma satisfactoria en los haluros alcalinos. Este modelo trata los iones como entidades discretas y como cargas puntuales. El potencial que atrapa al electrón en la vacante se determina evaluando la contribución de simetría esférica de las cargas puntuales en el sitio de la vacante. A continuación se utiliza un método variacional para resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón en ese potencial usando funciones de prueba. En el caso de La, Bartram y Cox se utilizaron sumas de funciones s, p y d [116]. El resultado fueron los cuatro estados denominados 1A, 1B, 2A y 2B. El estado 1A procede de los 1s y los 1B, 2A y 2B se derivan de la triple degeneración de los 2p de los cuáles se generan tres niveles por los términos anisotrópicos en el potencial. De la existencia de estos estados se predice la existencia de tres bandas de absorción para los centros  $\text{F}^+$ .

##### 3.2.4.2. Modelo de Choi y Takeuchi.

Según Choi y Takeuchi para describir un centro  $\text{F}^+$  en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es necesario incluir en el modelo electrones correspondientes a los doce iones de oxígeno más próximos. Este modelo hace notar importantes diferencias entre los centros F en los haluros alcalinos y los óxidos [111]:

- Los iones haluros negativos son estables en el vacío mientras que los iones oxígeno doblemente cargados no lo son.
- Iones múltiplemente cargados en los óxidos producen campos electrostáticos muy fuertes.

Así si comparamos  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{ClNa}$  se tiene que la afinidad electrónica del cloro es 4.0 eV mientras que el oxígeno tiene una primera y segunda afinidad electrónica de 2.0 eV y -5.0 eV. Los potenciales de Madelung en  $\text{ClNa}$  son 7.8 y -7.8 V para los iones de cloro y sodio respectivamente mientras que para  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en zafiro son 26.5 y -36.6 eV. En la aproximación de "Tight Binding" la energía de un electrón de un cloro es la suma de la energía de Madelung y la energía de ionización lo que daría -11.8 eV. Al quitar el ión de cloro, y crear un centro F, la energía subiría 4.0 eV y al ser la anchura de la banda de valencia 3 eV quedaría el nivel de energía entre la banda de valencia y la de conducción. De forma similar en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  la energía de un electrón en un ión oxígeno sería  $-26+5=-21$  eV. Si un ión  $\text{O}^-$  abandonara su sitio en el cristal formándose un centro  $\text{F}^+$ , la energía del electrón correspondiente bajaría 5 eV. Al ser el ancho de la banda de conducción más alta de 6 eV se puede esperar que el nivel del electrón en la vacante se encuentre por debajo de la banda de valencia.

Consideremos ahora la configuración electrónica del estado fundamental del  $\text{ClNa}$  y  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una vacante aniónica con un electrón. En el caso del  $\text{ClNa}$  la banda de valencia está llena y el electrón asociado al centro de color ocupa un nivel localizado por encima de la banda de valencia. En el caso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  el estado localizado, al estar por debajo de la banda de valencia, debe de tener dos electrones de spin opuesto apareados, por lo que en el nivel más alto de la banda de valencia ha de faltar un electrón, es decir existe un hueco. Este hueco debe encontrarse localizado alrededor de la vacante para estabilizar los dos electrones que se encuentran en el nivel localizado, pues se espera que entre ellos exista una fuerte repulsión debido a la diferencia entre la primera y la segunda afinidades electrónicas del átomo de oxígeno. Esto hace que exista un acoplamiento entre los electrones del centro de color y los electrones de los oxígenos alrededor de la vacante. Por lo tanto para describir el centro de color no es suficiente tener sólo en cuenta los electrones correspondientes al centro de color tal cómo se hacía en los haluros alcalinos o como hicieron La, Bartram y Cox para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tomando esto en consideración Choi y Takeuchi realizaron un cálculo de los estados electrónicos de un cluster que simula un centro  $\text{F}^+$ . Este cluster incluye los cuatro iones  $\text{Al}^{3+}$  más próximos y los doce iones  $\text{O}^{2-}$  también más próximos. La estructura de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede visualizar como un empaquetamiento hexagonal de oxígenos ligeramente distorsionado con iones aluminio situados en dos de los tres posiciones intersticiales octaédricas. Las configuraciones electrónicas tanto del  $\text{Al}^{3+}$  como del  $\text{O}^{2-}$  es  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Todos los electrones de los aluminios y los 1s de los oxígenos se consideran congelados en los orbitales atómicos y un cálculo autoconsistente es realizado con los restantes 97 electrones, 96 corresponden a los oxígenos y uno extra al centro de color.

### 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el espectro de orbitales de energía resultante de este cálculo, el cero de energía se sitúa en el nivel más alto ocupado. De los 37 niveles ocupados 36 se encuentran muy agrupados entre 0 y -3.8 eV. Esta tendencia a empaquetarse es similar a lo que ocurre en la banda de valencia del sólido. Aparece un nivel a -6 eV que es un nivel localizado. El nivel más alto ocupado a 0 eV se encuentra ocupado por un sólo electrón, por lo que hay un hueco. En cuanto a la distribución espacial todos los niveles ocupados son tipo 2p excepto el más alto a 0 eV y la mayoría de la carga electrónica está situada en los oxígenos del cluster. En cuanto al nivel más alto ocupado el 29 % del electrón o el hueco están situados en la esfera correspondiente a la vacante de oxígeno y el 64% en los doce oxígenos adyacentes a la vacante. El orbital a -6 eV tiene el 50% de sus electrones en la esfera correspondiente a la vacante y el 42% en los oxígenos. Este modelo da una visión totalmente diferente a la que se tenía en los haluros alcalinos de un centro F. En este caso se tiene que un par de electrones son estabilizados por un hueco y estos no se localizan en la zona espacial correspondiente a la vacante de oxígeno sino que se encuentran en gran medida en los oxígenos adyacentes.

Los valores encontrados experimentalmente de la posición de los picos de absorción coinciden muy bien con los valores encontrados en el modelo de Choi y Takeuchi aunque aparecen dos niveles, en 5.5 y 6.0 eV, no observados experimentalmente probablemente porque están situados muy cerca de otros niveles. En el caso del modelo de La, Bartram y Cox el acuerdo con los experimentos no es tan bueno. Dentro del modelo de Choi y Takeuchi es posible explicar la conversión óptica de un centro F<sup>+</sup> a F observada por Lee y Crawford: Un electrón situado en el nivel profundo a -6 eV puede ser excitado ópticamente al nivel simplemente ocupado y un electrón en la banda de valencia puede pasar a ocupar el nivel abandonado de forma no radiativa. Una segunda forma puede ser que un electrón en la banda de valencia sea excitado ópticamente hasta el nivel simplemente ocupado. En ambos casos se liberaría un hueco.



## **Capítulo 4.**

### **Técnicas experimentales.**

*El acelerador y la línea.*

*La cámara de irradiación.*

*Sistema experimental para  
realizar medidas ópticas  
en la línea.*

*Tratamiento de la señal, control  
y toma de datos.*



### 4.1. EL ACELERADOR Y LA LINEA.

#### 4.1.1. Descripción del acelerador y línea.

Con este trabajo se pretende estudiar los efectos de la radiación en zafiro en determinadas condiciones, razón por la cuál un elemento esencial es la fuente de radiación utilizada. Se ha comentado en el capítulo 2 las ventajas e inconvenientes de las diferentes fuentes de radiación disponibles y como los aceleradores resultan muy adecuados en el sentido de que ofrecen mayor facilidad y posibilidades a la hora de hacer experimentos in-situ junto con un buen control de las condiciones de irradiación.

En este caso se ha usado un acelerador de electrones de 2 MeV tipo AK construido por la compañía "High Voltage Engineering Corporation" instalado en el CIEMAT. Con esta máquina se puede obtener un haz de 150  $\mu$ A de intensidad con energía de hasta 2 MeV [136].

El acelerador junto con la línea y sistema experimental se encuentra situado en una nave bajo tierra. Junto a esta nave y separados por un muro de hormigón de 1 m de grosor, para blindar el alto nivel de radiación existente en la nave, se encuentra la sala de control, lugar desde donde se opera el acelerador y se controlan los diferentes experimentos.

En la figura 4.1.1. se ha representado el acelerador, la línea y el lugar donde se sitúa físicamente el experimento. Los elementos que aparecen desde el acelerador hasta el montaje experimental son:

- *Acelerador.*
- *Línea.*
- *Bobina de foco.*
- *Deflectores.*
- *Mandíbulas.*
- *Blanco de oro.*
- *Colimador de acero.*
- *Cámara de irradiación.*
- *Bombas difusoras y bombas rotatorias.*
- *Medidores de radiación.*



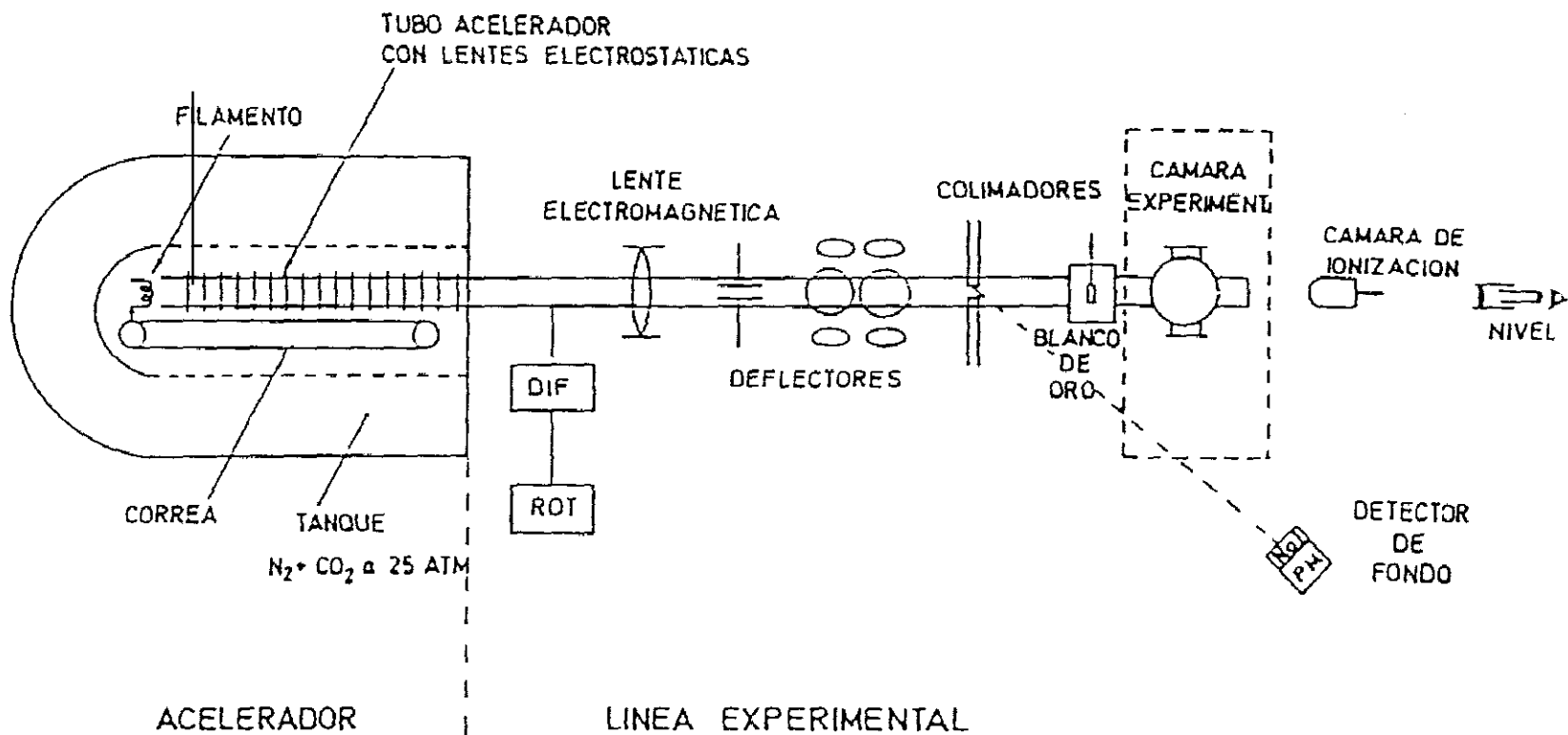


Figura 4.1.1. El acelerador y la línea experimental

#### 4. TECNICAS EXPERIMENTALES.

El haz de electrones en su recorrido por la línea está sujeto a los siguientes procesos:

- En el acelerador se genera un haz de electrones monoenergético que al entrar en la línea tiene un diámetro de alrededor de 1 cm.

- Este diámetro se puede variar a voluntad variando la corriente que circula por la bobina de foco pudiéndose conseguir un haz de  $1\text{mm}^2$ .

- Se puede variar la dirección del haz de electrones por medio de los deflectores. Dos pares de bobinas cuyos ejes son perpendiculares entre si y al haz de electrones.

- Dos pares de mandíbulas de acero, horizontales y verticales, perpendiculares al haz y que se pueden situar totalmente fuera o introducirse en la línea, por medio de un sistema electroneumático, de tal forma que interceptan el haz midiendo su intensidad en cuatro zonas diferentes a la vez que lo coliman.

- Delante de la cámara de irradiación se encuentra el blanco de oro, disco de 0.5 cm de grosor y 3 cm de diámetro que al igual que las mandíbulas por medio de un sistema electroneumático se puede meter y sacar de la línea, en el primer caso interceptando totalmente el haz de electrones y permitiendo que a la muestra sólo le llegue radiación Bremsstrahlung. Cuando el haz es totalmente interceptado por el blanco de oro es posible medir la corriente que llega a éste y por lo tanto la intensidad del haz.

- Antes de entrar en la cámara de irradiación, el haz pasa por un colimador de acero de 9mm. de diámetro.

- Finalmente el haz atraviesa dos colimadores que permiten medir la densidad de haz que realmente llega a la muestra a la vez que delimitan el haz que llega a ésta.

La línea junto con el tubo acelerador es mantenida a un vacío mejor que  $2 \times 10^{-6}$  torr por medio de dos bombas difusoras y sus respectivas bombas rotatorias. Una tercera bomba rotatoria se utiliza para hacer vacío previo en la línea.

Un sistema electroneumático permite manipular una serie de llaves que dividen la línea, aislando partes de ésta cuando es necesario, y también permite manejar mandíbulas y blanco de oro desde la sala de control.

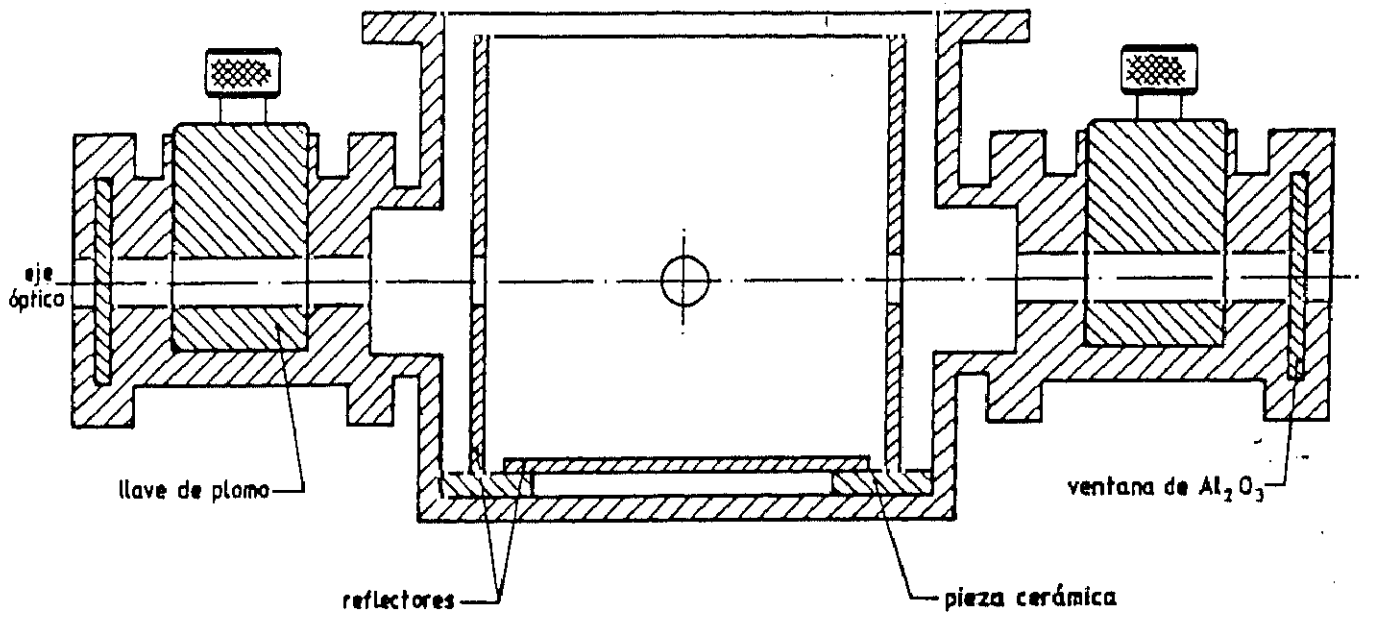
El nivel de radiación en la nave es medido con una cámara de ionización y un sistema de centelleo formado por un cristal INa(Tl) y un fotomultiplicador.

#### **4.1.2. Funcionamiento del acelerador. Uniformidad y estabilidad del haz de electrones.**

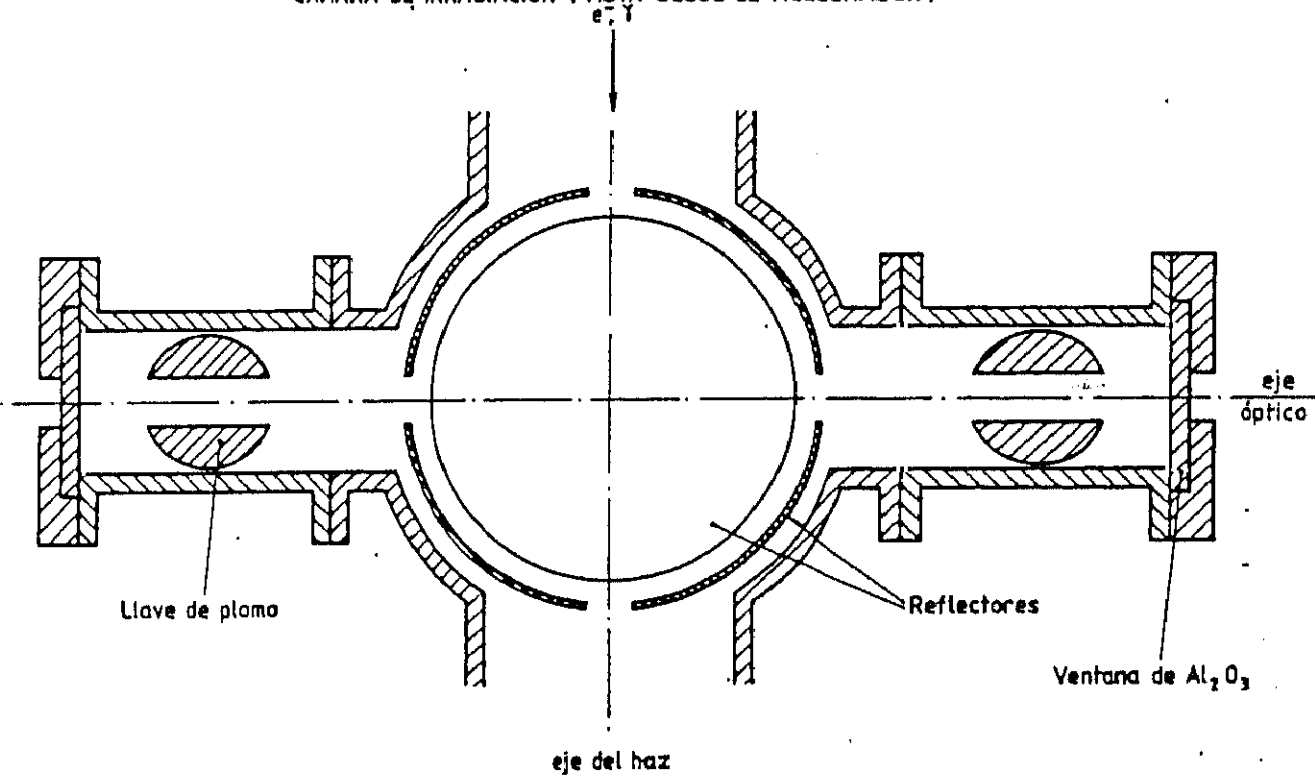
Para que las medidas realizadas sean aceptables es necesario que la "calidad" del haz de electrones que llega a la muestra sea suficientemente buena. Concretamente es necesario que el haz sea suficientemente uniforme y que la intensidad y energía del haz estable. La estabilidad y uniformidad del haz viene determinado por el mismo funcionamiento del acelerador. Un acelerador Van de Graaff funciona básicamente de la forma siguiente:

- El tanque del acelerador y el terminal de alto voltaje constituyen las dos placas de un condensador.
- Una correa transporta, movida por un motor, electrones desde tierra hasta el terminal de alto voltaje por lo tanto cargando éste.
- Una columna soporta el terminal de alto voltaje y mantiene un gradiente eléctrico desde el terminal de alto voltaje hasta tierra.
- En el terminal de alto voltaje la correa mueve un alternador que genera una corriente que al calentar un filamento por efecto termoiónico produce una nube de electrones que por polarización son introducidos en el tubo acelerador.
- El tubo acelerador acelera estos electrones con su campo eléctrico a una energía determinada por el voltaje al que ha sido puesto el terminal de alto voltaje, y los enfoca en un haz que sale del tubo acelerador para ya introducirse en la línea.

La intensidad del haz de electrones acelerados estará determinada por el caldeo del filamento, y el caldeo de este filamento se produce al circular una corriente eléctrica por éste, generada por un alternador que gira movido por la correa. Debido a esto, la intensidad del haz de electrones que se saca del tubo tiene un rizado de aproximadamente un 5% a una frecuencia de 500 Hz. Al ser el rizado relativamente pequeño y al ser de una frecuencia de 500Hz, éste no afecta al tipo de experimentos que se han realizado.



CAMARA DE IRRADIACION (VISTA DESDE EL ACELERADOR)



CAMARA DE IRRADIACION (VISTA DESDE ARRIBA)

Figura 4.2.1. Cámara de irradiación vista desde arriba y desde el acelerador.

Aunque el rizado en el haz no representa ningún problema sí que lo es la posible variación en la intensidad que recibe la muestra durante periodos más largos de tiempo , lo que se detecta por la intensidad que se mide en los colimadores redondo y rectangular, situados inmediatamente delante de la muestra y que se describirán en más detalle en 4.2. Esta alteración en el haz se puede producir, por ejemplo, porque alguna parte del tubo o alguna sección de la línea se cargue desviándolo. Es necesario controlar este aspecto, lo cuál se hace midiendo continuamente, por medio de un sistema de control y toma de datos que se describe en 4.4., el haz que llega a los colimadores.

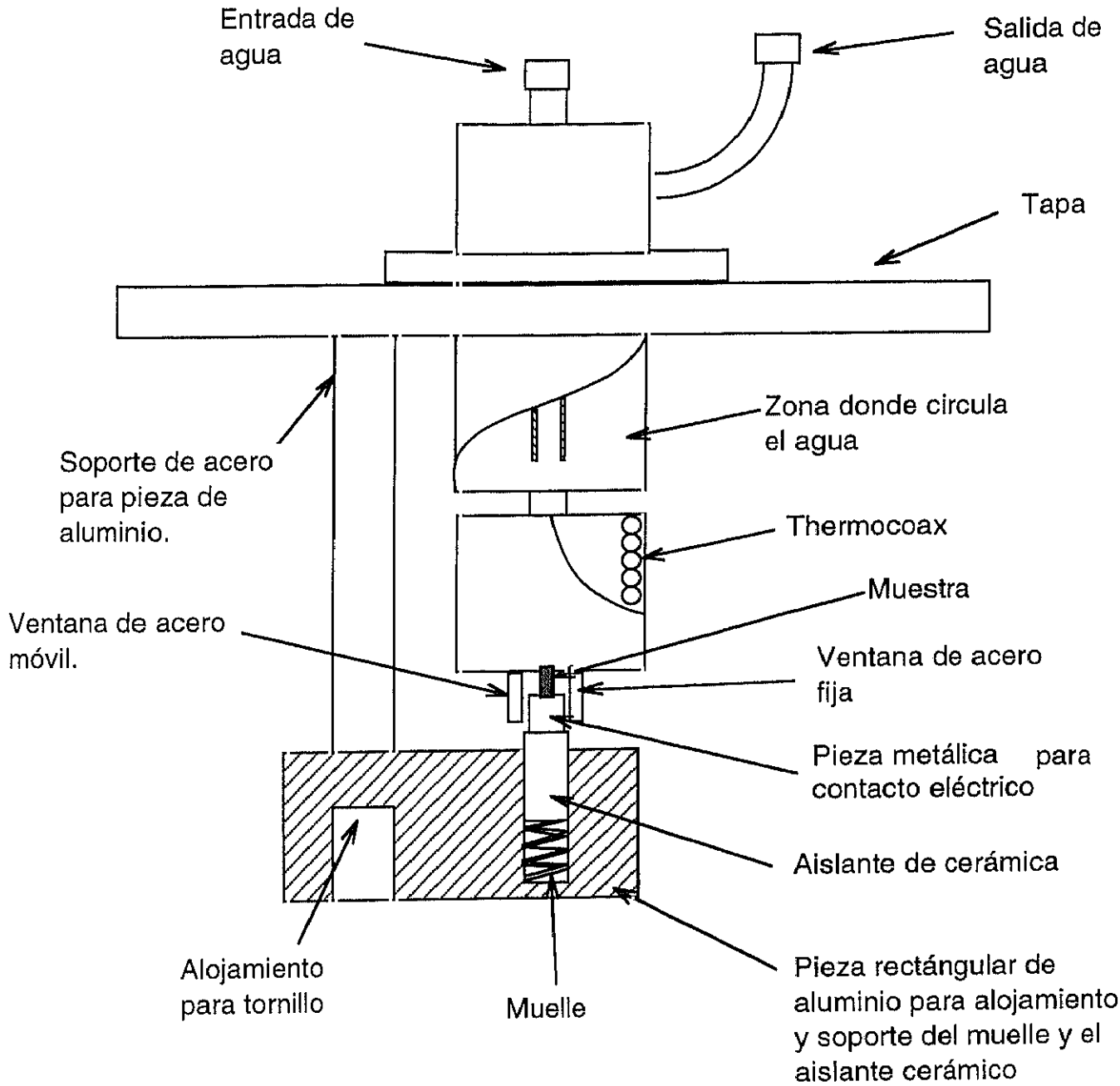
El segundo parámetro del haz que es importante tener muy bien controlado es, obviamente, la energía. La energía viene determinada por el voltaje al que se pone el terminal de alto voltaje. Este se mide por medio de un sistema inventado por Van de Graaff llamado "voltímetro generador" que da una señal proporcional al campo eléctrico existente entre el tanque y el terminal de alto voltaje. Esta señal se da como entrada a un estabilizador que toma como una segunda entrada un nivel de voltaje proporcional al energía a la cuál debe estar el haz. Este estabilizador funciona suficientemente bien como para mantener durante una jornada de irradiación la energía del haz mejor que un 0.5% del valor requerido.

## **4.2. LA CAMARA DE IRRADIACION.**

En la línea del acelerador se sitúa la cámara de irradiación, cavidad de forma cilíndrica la cuál se cierra por arriba con diferentes tapas según las características del experimento a realizar. En estas tapas se sujetan elementos tales como el portamuestras, colimadores, pasamuros o sistema de calentamiento. La cámara de irradiación se puede observar en la figura 4.2.1.

La cámara de irradiación tiene un diámetro interior de 104 mm y 101 mm de profundidad. A 46 mm del fondo, y en el eje óptico del sistema de espectrofotometría se encuentran dos ventanas de 30 mm de diámetro, prolongadas de ambos lados por secciones cilíndricas de 75 mm. Al final de estas secciones se colocan ventanas de cuarzo. Para evitar pérdidas de calor por radiación del portamuestras a las paredes de la cámara, se colocan en su interior dos reflectores: uno cilíndrico de acero inoxidable, perforado con cuatro ventanas en los ejes del acelerador y óptico, y un disco. Los dos reflectores se apoyan en tres piezas cerámicas con el fin de estar térmicamente aislados de la línea aunque se mantiene el contacto eléctrico para evitar que se carguen electrostáticamente y el haz de electrones se desvíe.

#### 4. TECNICAS EXPERIMENTALES.



**Figura 4.2.2.** Aquí se muestra la tapa utilizada para la realización de este trabajo. La dirección y sentido del haz de electrones es la perpendicular a la página y entrando en ésta. La dirección del eje óptico es perpendicular a la del haz de electrones. La zona de la muestra donde se realizan las medidas ópticas viene determinada por las ventanas fija y móvil.

En la figura 4.2.2 se muestra la tapa utilizada en este trabajo. Vemos en ella el dedo frío refrigerado por agua al cuál se une por medio de un tubo de acero macizo de 5 mm a una pieza cilíndrica de acero dentro de la cuál se encuentra un arrollamiento de thermocoax constituyendo el horno por medio del cuál se puede calentar la muestra hasta unos 650 °C. Encima del horno se fijan las muestras por medio de dos piezas: una fija y otra móvil, ésta última haciéndose fija en el horno con dos tornillos. Ambas piezas tienen ventanas de anchura 1 mm para permitir la realización de las medidas ópticas y para determinar la zona de la muestra donde se realizan. Entre la muestra y el horno se coloca una lámina de cobre de 0.1 mm en contacto térmico a su vez con un termopar de chromel-alumel lo que permite conocer la temperatura de la muestra. Un segundo termopar se encuentra situado dentro del horno para su utilización en el sistema de control de temperatura que se describe en 4.4. Finalmente, una pieza de acero cilíndrica de 3 mm de diámetro y que tiene un rebaje para poder apoyarse encima de las muestras permite la aplicación de campo eléctrico al estar dicha pieza metálica en contacto eléctrico a un hilo metálico situado al voltaje requerido. Una pieza cerámica aísla la pieza metálica de tierra a la vez que la mantiene en su posición por medio de un muelle que apoya en una pieza rectangular de aluminio, atornillado a un tubo macizo de hierro fijo en la tapa. Las conexiones eléctricas para horno, campo eléctrico y colimadores y el paso de los termopares se realizan a través de la tapa por medio de pasamuros.

En la tapa descrita en el párrafo anterior, las muestras de  $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  son irradiadas en uno de los bordes  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  y las medidas ópticas, por medio de la ventana que se observa en la figura, se realizan en el segundo milímetro desde el borde irradiado. Un útil construido específicamente para posicionar la muestra asegura que las medidas ópticas se realizan efectivamente en el segundo milímetro. Esto se hace así porque tanto la tasa de desplazamientos como la tasa de radiación ionizante es prácticamente constante en esta zona (ver capítulo 2). Por lo tanto esta cámara nos permite la realización de medidas ópticas in-situ (radioluminiscencia y absorción óptica). Una importante ventaja de esta forma de hacer las medidas es que una vez montada la muestra puede ser sometida a calentamientos, irradiaciones, aplicación de campo eléctrico, etc sin ser movida en ningún momento.

### 4.3. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA REALIZAR MEDIDAS OPTICAS EN LA LINEA.

#### 4.3.1. Características del sistema.

El hecho de pretender hacer medidas en la línea del acelerador introduce complicaciones inexistentes cuando se hacen medidas, por ejemplo, en un espectrofotómetro comercial de los que suelen existir en los laboratorios. Es necesario desarrollar un sistema que permita superar estas complicaciones. Hay que tener en cuenta que, obviamente, durante irradiación no se puede estar realizando las medidas en la nave, debido al alto nivel de radiación que se produce. Además los diferentes elementos del sistema experimental podrán sufrir los efectos de la radiación, produciéndose desde ruido en las señales hasta daño en los elementos que los componen. De todo esto resulta claro que: primero, las medidas han de realizarse a distancia, desde la sala de control. Segundo, los diferentes elementos del sistema deberán estar blindados contra la radiación en mayor o menor medida dependiendo de donde se encuentren y de su sensibilidad ante la radiación. Tercero, el tratamiento de la señal debe ser tal que nos permita separar el ruido y fondo producido por la radiación de la señal que queremos medir.

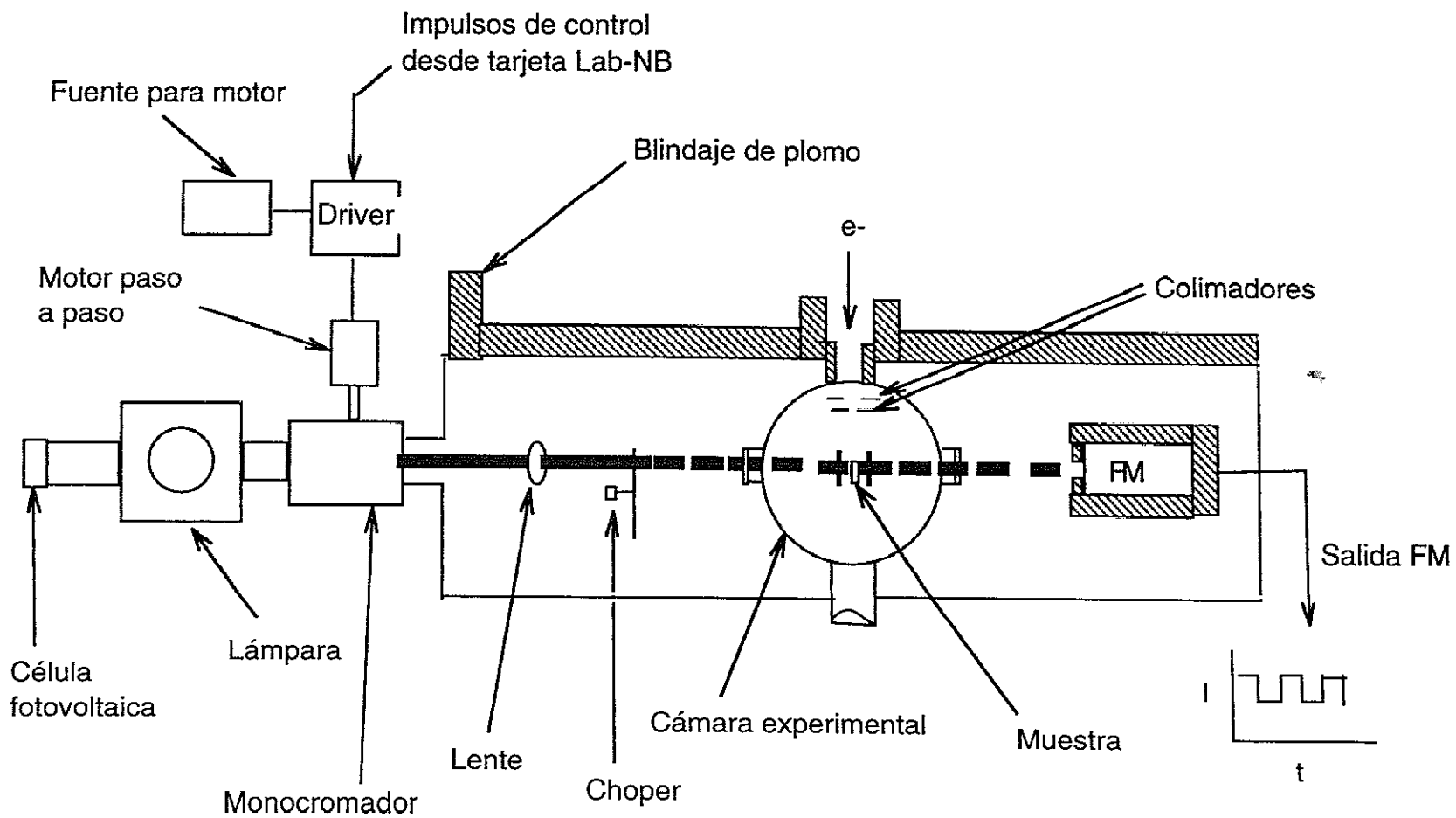
#### 4.3.2. Descripción del sistema.

El sistema mostrado en la figura 4.3.1 y 4.3.2 permite hacer medidas de absorción óptica o de radioluminiscencia según la configuración que se le de. En las figuras se pueden ver los diferentes elementos que lo componen. En el caso de que el sistema se configure para medidas de absorción óptica el funcionamiento es el siguiente:

- Una lámpara de Xenon de 450 watios se utiliza como fuente de luz tanto en el ultravioleta como en el visible para las medidas de absorción óptica. En una ventana de la caja que contiene la lámpara se encuentra una célula fotoeléctrica cedida por el INTA preirradiada en el mismo acelerador. La salida de la célula se utiliza como medida de la intensidad de la lámpara en las medidas de absorción óptica.

- En otra ventana de la caja de la lámpara, opuesta a la ventana donde se sitúa la célula, se sitúa un monocromador Bausch and Lomb "Double Grating Monochromator". La longitud de onda del monocromador se varía por medio de un motor paso a paso Crouzet. Este motor a su vez es gobernado por un driver manejado por ordenador desde la sala de control. Esto nos permite que la muestra sea iluminada con un haz de luz monocromático desde 185 a 800 nm.





**Figura 4.3.1.** Sistema experimental para la realización de medidas ópticas en la línea del acelerador configurado para medir absorción óptica.

#### 4. TECNICAS EXPERIMENTALES.

- Una vez la luz ha pasado por el monocromador es troceada por un chopper (con el objeto de separar la señal del fondo) movido por un motor síncrono.

- La señal troceada pasa por una lente que la enfoca en la muestra, atraviesa la ventana de cuarzo de la cámara experimental, atraviesa la muestra, donde parte de la luz puede ser absorbida, atraviesa la segunda ventana de cuarzo de la cámara de irradiación y finalmente llega a un fotomultiplicador EMI 9558QB, de respuesta tipo S20. Este fotomultiplicador está colocado dentro de un blindaje de plomo para minimizar el ruido introducido por la radiación. La fuente de alimentación del fotomultiplicador, Fluke 412 B, se encuentra en el salón de control. La corriente pulsada generada en el fotomultiplicador llega por medio de un cable coaxial hasta la sala de control donde es tratada como se expondrá en 4.4.

En el caso de que el sistema se configure para medidas de radioluminiscencia el funcionamiento sería el siguiente:

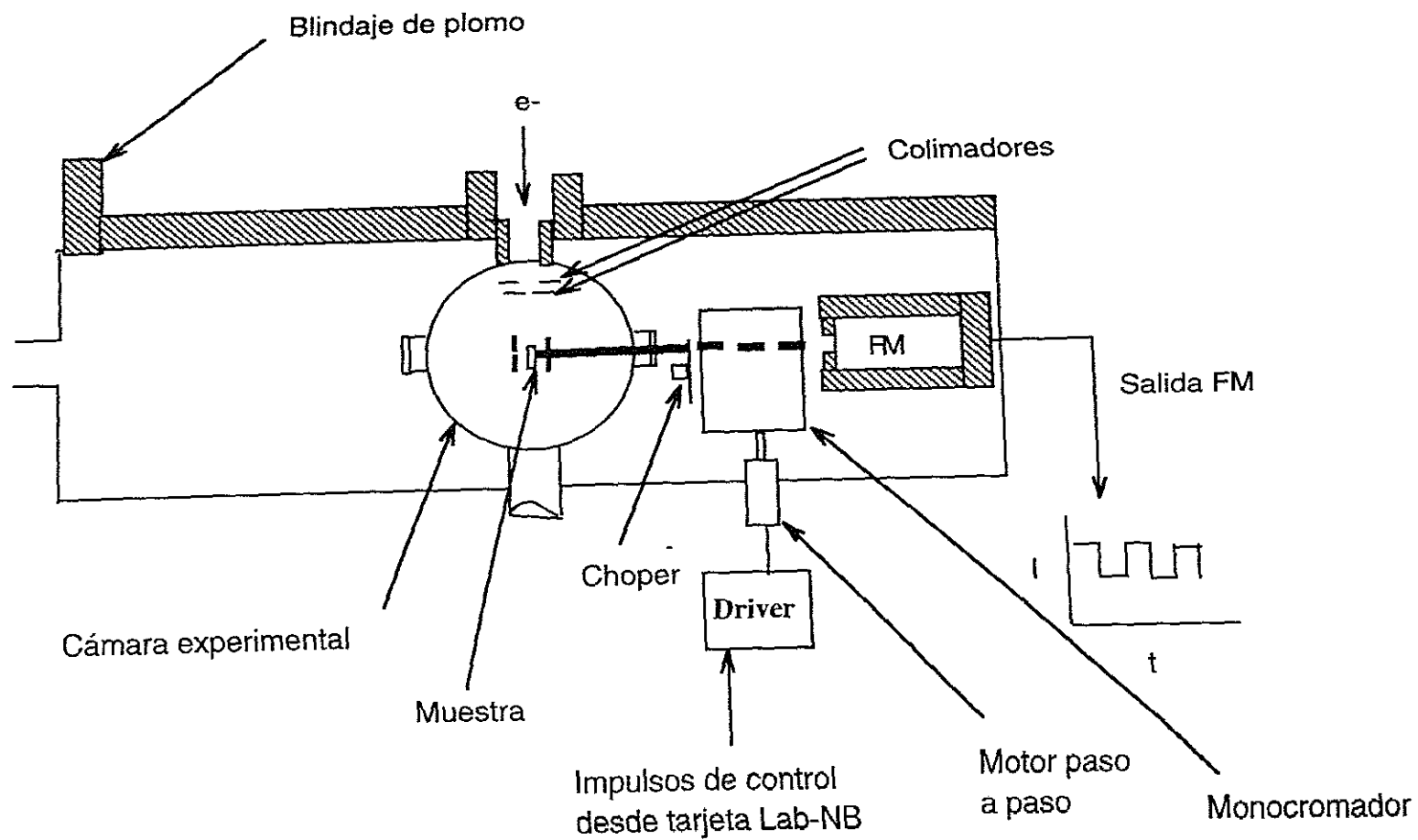
- Un chopper de corte, situado inmediatamente antes del chopper para absorción óptica, es actuado por medio de un electroimán de tal forma que no llega luz procedente de la lámpara a la muestra.

- Al incidir el haz de electrones sobre la muestra se produce emisión de luz.

- Un tercer chopper es situado por medio de un electroimán, que se actúa desde la sala de control, troceando el haz de luz que emite la muestra.

- Un segundo monocromador Jarrell-Ash 0.25 m Ebert es movido por un sistema hasta que éste se sitúa en el eje óptico del sistema. La longitud de onda del monocromador al igual que el usado en las medidas de absorción óptica es variada por medio de un motor paso a paso gobernado por un driver manejado por un ordenador desde la sala de control. Finalmente la luz llega al fotomultiplicador al igual que lo hacía en el caso de la configuración para medidas de absorción óptica.

El paso de una configuración a otra se realiza desde la sala de control. En la figura se muestra como el sistema se encuentra blindado con plomo, especialmente en la zona alrededor del blanco de oro inmediatamente antes de la cámara experimental donde se produce un nivel alto de radiación de frenado.

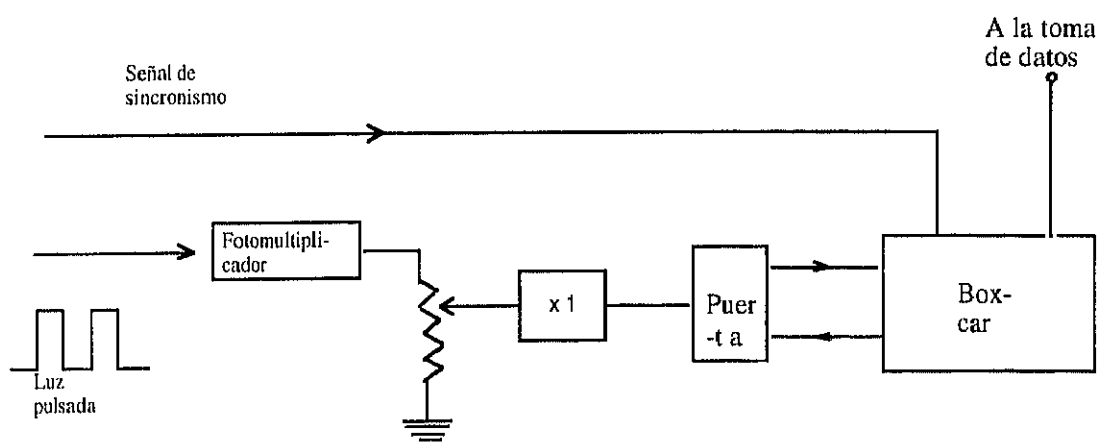


**Figura 4.3.1.** Sistema experimental para la realización de medidas ópticas en la línea del acelerador configurado para medir radioluminiscencia.

#### 4.4. TRATAMIENTO DE LA SEÑAL, CONTROL Y TOMA DE DATOS.

##### 4.4.1. Tratamiento de la señal del fotomultiplicador.

La corriente que sale del fotomultiplicador se compone de la corriente en oscuridad, de la corriente generada por el alto nivel de radiación ionizante existente en la nave cuando el acelerador se encuentra en funcionamiento y por la corriente que genera la luz incidente en el cátodo del fotomultiplicador, siendo esta última precisamente la que pretendemos medir. Para poder separar esta última componente del fondo es por lo que se interponen los chopper 1(para medir absorción óptica) o 2 (para medir radioluminiscencia), de tal forma que cuando el haz de luz es cortado por el chopper la corriente generada en el fotomultiplicador se debe sólo al fondo mientras que cuando el chopper deja pasar la luz la señal generada sería la suma del fondo y la generada por la luz incidente de tal forma que la diferencia entre estas dos señales sería la corriente que queremos medir.



**Figura 4.4.1.** Tratamiento de la señal procedente del fotomultiplicador.

En la figura 4.4.1. se muestra un esquema del sistema utilizado para poder separar la señal que se pretende medir del fondo:

La corriente generada en el fotomultiplicador se hace pasar a través de un divisor de tensión a la entrada de un preamplificador cuya salida va directamente a un sistema de puerta y Boxcar del tipo Boxcar Signal Averager, modelo 162 de la marca Princeton Applied Research Corporation, al cuál también entra una señal de sincronismo, previamente amplificada que proviene de un conjunto diodo luminiscente-fototransistor situado en el chopper para absorción óptica o radioluminiscencia.

En la figura 4.4.1 se ve cómo es en tiempo la señal que llega a la entrada de la puerta y también la señal de sincronismo que entra en el Boxcar. Cada vez que el Boxcar reciba un impulso de sincronismo la puerta se abre durante un tiempo  $\Delta t$ , pasado un intervalo de tiempo ajustable desde que recibió la señal de sincronismo,  $t_a$  y  $t_b$ . El tiempo en el cuál se abren las puertas y la duración de la apertura se eligen de tal manera que coinciden con el momento en que el chopper corta la luz y no la corta respectivamente. El sistema realiza la diferencia entre la señal medida en el intervalo A y el intervalo B de tal forma que a la salida del Boxcar se obtiene una señal que contiene solamente la componente debida a la luz que incide en el fotomultiplicador.

#### **4.4.2. Toma de datos y control de los experimentos.**

En la figura 4.4.2. vemos un esquema del sistema de toma de datos que se tiene en la sala de control de laboratorio. Todo el sistema es controlado por un ordenador Macintosh IIvx a través de una tarjeta de adquisición de datos Lab-NB de National Instruments. Las conexiones de las diferentes señales de entrada y salida a la tarjeta se realiza a través de un panel con conectores BNC. Las señales llegan desde la nave a la sala de control a través de 17 m. de cable coaxial.

La misión del sistema no es sólo la toma de datos durante la realización de una medida, sino controlar en todo momento si las condiciones de irradiación se mantienen dentro de los límites requeridos. Particularmente se comentó en 4.1 que la intensidad del haz de electrones que recibe la muestra puede variar notablemente. También puede variar la temperatura de la muestra al variar el haz que incide en ésta. Estos aspectos están contemplados en los programas de control y toma de datos.

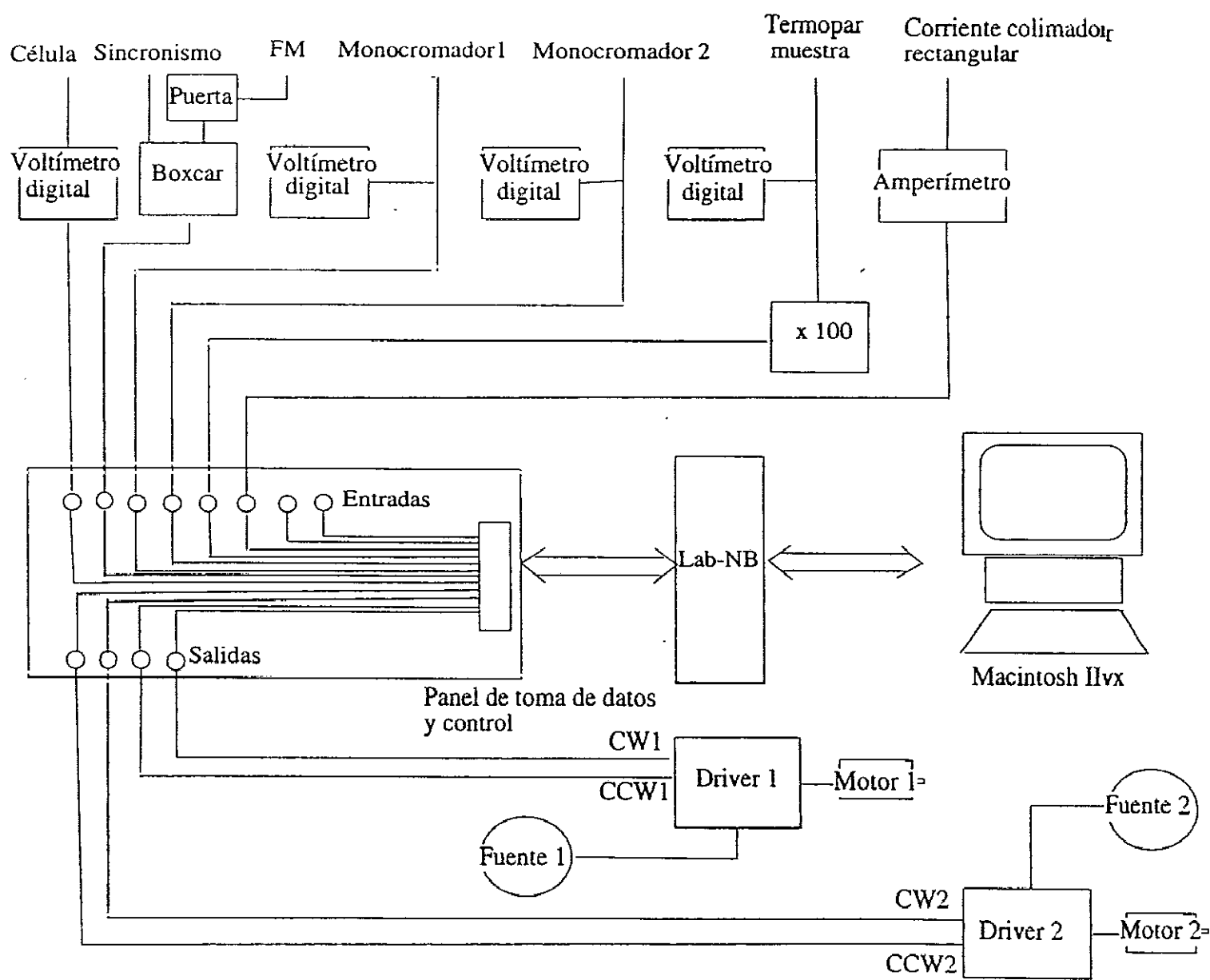


Figura 4.4.2. Entradas y salidas utilizadas en los programas de control y adquisición de datos durante la realización de experimentos en el acelerador.

En el esquema se ha representado en la parte de arriba del panel de toma de datos las señales de entrada y en la parte de abajo las señales de salida. Las medidas que se realizan son de absorción óptica y de radioluminiscencia. El sistema experimental dentro de la nave debe ser configurado previamente para realizar un tipo de medidas u otro. Esto se hace necesariamente desde la sala de control evitando así el tener que parar el acelerador.

En general, para la realización de los diferentes experimentos que se exponen aquí son necesarios tres tipos de programas: Control, medidas de radioluminiscencia y medidas de absorción óptica. Las medidas de absorción óptica se suelen hacer al comenzar y al terminar una jornada de irradiación. Tiempos típicos entre medidas de radioluminiscencia pueden ser 15, 30 o 60 minutos dependiendo de las condiciones de irradiación. El programa de control corre continuamente entre medida y medida vigilando que se cumplen las condiciones de irradiación.

Además de recogerse las medidas en el ordenador también se observan los valores medidos directamente en aparatos de medida convencionales como son voltímetros y amperímetros facilitando de esta manera la vigilancia de las condiciones de irradiación.

La posición de los monocromadores para radioluminiscencia y absorción óptica, se realiza con motores paso a paso gobernados por un driver, localizado en la nave del acelerador, que responde a impulsos enviados por la tarjeta que hacen moverse al motor como las agujas del reloj (CW) o contra las agujas del reloj (CCW).

La tarjeta Lab-NB realiza las medidas de forma secuencial. Así para medir densidad óptica se mide primero el canal 1 donde llega la señal de la fotocélula, luego el canal 2 donde llega la salida del Boxcar, luego la temperatura en el 5 si se considera necesario y finalmente la longitud de onda en el canal 4. A continuación se mandarían las señales necesarias al driver del monocromador de absorción óptica para que se posicionara donde fuera necesario y comenzaría el proceso de medida otra vez. La forma de realizar las medidas de radioluminiscencia es muy parecida a la descrita para absorción óptica salvo que hay que tener en cuenta que en éstas, obviamente, es muy importante que el haz sea suficientemente estable por lo que se debe medir también el haz que llega al colimador rectangular. Así se mediría primero la señal de salida del Boxcar en el canal 2, el haz en el colimador rectangular en el canal 6, la temperatura de la muestra en el canal 5 y la longitud de onda en el canal 4. A continuación se mandarían las señales necesarias al driver del monocromador de radioluminiscencia para que se posicionara en la longitud de onda requerida y comenzaría de nuevo el proceso de medida. Dentro de los diferentes

programas se realizan las correcciones necesarias por eficiencia tanto del fotomultiplicador como de los monocromadores al igual que la lectura del termopar es transformada en grados centígrados.

El calentamiento y control de temperatura de las muestras se realiza por un sistema independiente del ordenador . Este sistema utiliza un amplificador operacional que toma como entradas el termopar del horno y un nivel de referencia ajustable. La salida del amplificador va a una fuente de alimentación que envía la corriente necesaria al horno para mantener la muestra a la temperatura requerida. El sistema también permite calentar la muestra siguiendo una rampa de pendiente seleccionable.

#### **4.5. MEDIDAS FUERA DE LA LINEA.**

Además de las medidas realizadas en la línea del acelerador se hicieron medidas de absorción óptica en un espectrofotómetro Perkin - Elmer 350. Estas medidas se realizaban antes y después de irradiar. También se hicieron observaciones en un microscopio óptico de la marca Zeiss.





## Capítulo 5.

### Resultados y discusión.

*Estudio de la radioluminiscencia sin campo eléctrico aplicado.*

*Estudio de la absorción óptica producida en zafiro irradiado sin campo eléctrico aplicado.*

*Efecto de la aplicación de un campo eléctrico durante irradiación en las vacantes de oxígeno.*

*Agregación.*

*Coloides.*

*Modelo del efecto del campo.*

*Papel jugado por los coloides en el RIED.*



### 5.1 ESTUDIO DE LA RADIOLUMINISCENCIA SIN CAMPO ELECTRICO APLICADO.

#### 5.1.1. Introducción.

Las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo han sido la radioluminiscencia y la absorción óptica. Estas dos técnicas han sido usadas para observar el efecto de la aplicación de un campo eléctrico durante irradiación en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en los procesos de formación de los defectos básicos, como son la producción, estabilización o difusión de estos. Se realizó un estudio previo de la radioluminiscencia y de la absorción óptica sin campo eléctrico aplicado, con el fin de adquirir un conocimiento bien caracterizado, en condiciones de irradiación bien controladas y reproducibles. Una vez conseguido tal propósito se pasó al estudio del efecto del campo eléctrico en condiciones de irradiación iguales a las que se tenían durante las irradiaciones sin campo.

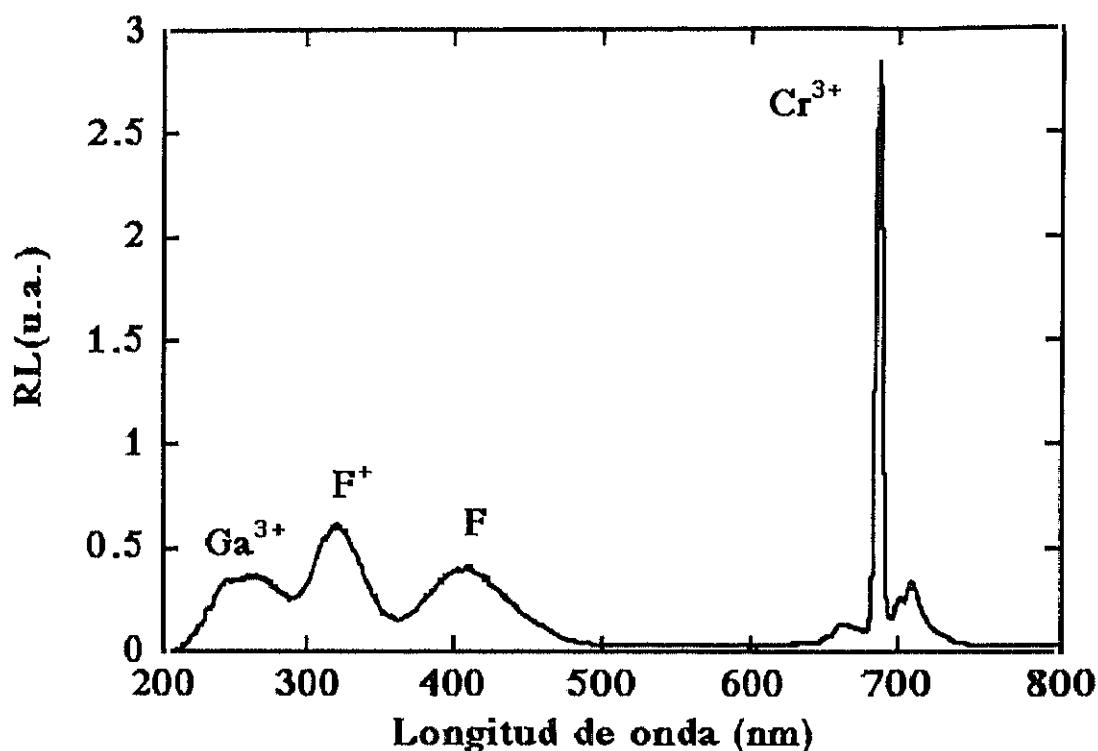
En general, los parámetros que determinan los procesos que ocurren en un material durante irradiación son el tipo de partícula con que es irradiado, la energía de dicha partícula, el flujo o tasa de dosis, la temperatura del material y el tiempo de irradiación. Por supuesto existen otras características de la irradiación que pueden jugar un papel crítico como puede ser la existencia de campos eléctricos en el material durante irradiación, tema de este trabajo. La radioluminiscencia nos va a permitir conocer alguno de estos aspectos.

El estudio de la radioluminiscencia del zafiro que aquí se presenta se puede considerar dividido en tres partes: en la primera se presenta la evolución con tiempo de la radioluminiscencia asociada a vacantes de oxígeno a diferentes temperaturas de irradiación. En la segunda se presenta un estudio con tasa de dosis y temperatura de la radioluminiscencia asociada a centros F y  $F^+$ . La parte final se dedica a la radioluminiscencia asociada a ciertas impurezas presentes en el material.

Por medio de esta técnica experimental se pudo realizar un seguimiento "in situ" tanto de procesos electrónicos como de procesos de desplazamiento que ocurren en la irradiación con electrones en zafiro, demostrando ser éste un método extremadamente potente para el estudio del daño por radiación y de la dependencia de éste con las diferentes condiciones de irradiación.

En la figura 5.1.1 se puede observar un espectro típico de radioluminiscencia en el zafiro desde 200 nm hasta 800 nm, es decir, en el rango

ultravioleta y en el visible. Se aprecian diferentes bandas. Dos de ellas, alrededor de 250 y 695nm, se deben a impurezas presentes en el material,  $\text{Ga}^{3+}$  [128] y  $\text{Cr}^{3+}$  [124,125] respectivamente. Las dos restantes en 329 y 415 nm, están asociadas a vacantes de oxígeno en diferentes estados de carga que se producen durante irradiación. La banda en 329 nm se asocia a los centros  $\text{F}^+$  [103-105], vacante de oxígeno con un electrón atrapado, y la banda en 415 nm a los centros  $\text{F}$  [105,106], vacantes de oxígeno con dos electrones atrapados. El estudio de la radioluminiscencia realizado gira en torno a estas cuatro bandas y a sus defectos asociados, particularmente los centros  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$ .



**Figura 5.1.1.** Espectro típico de radioluminiscencia obtenido a partir de una muestra de zafiro irradiada con electrones de 1.8 MeV, donde se pueden apreciar tanto las bandas asociadas a impurezas tales como el Cr y Ga como las asociadas a los centros  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$ .

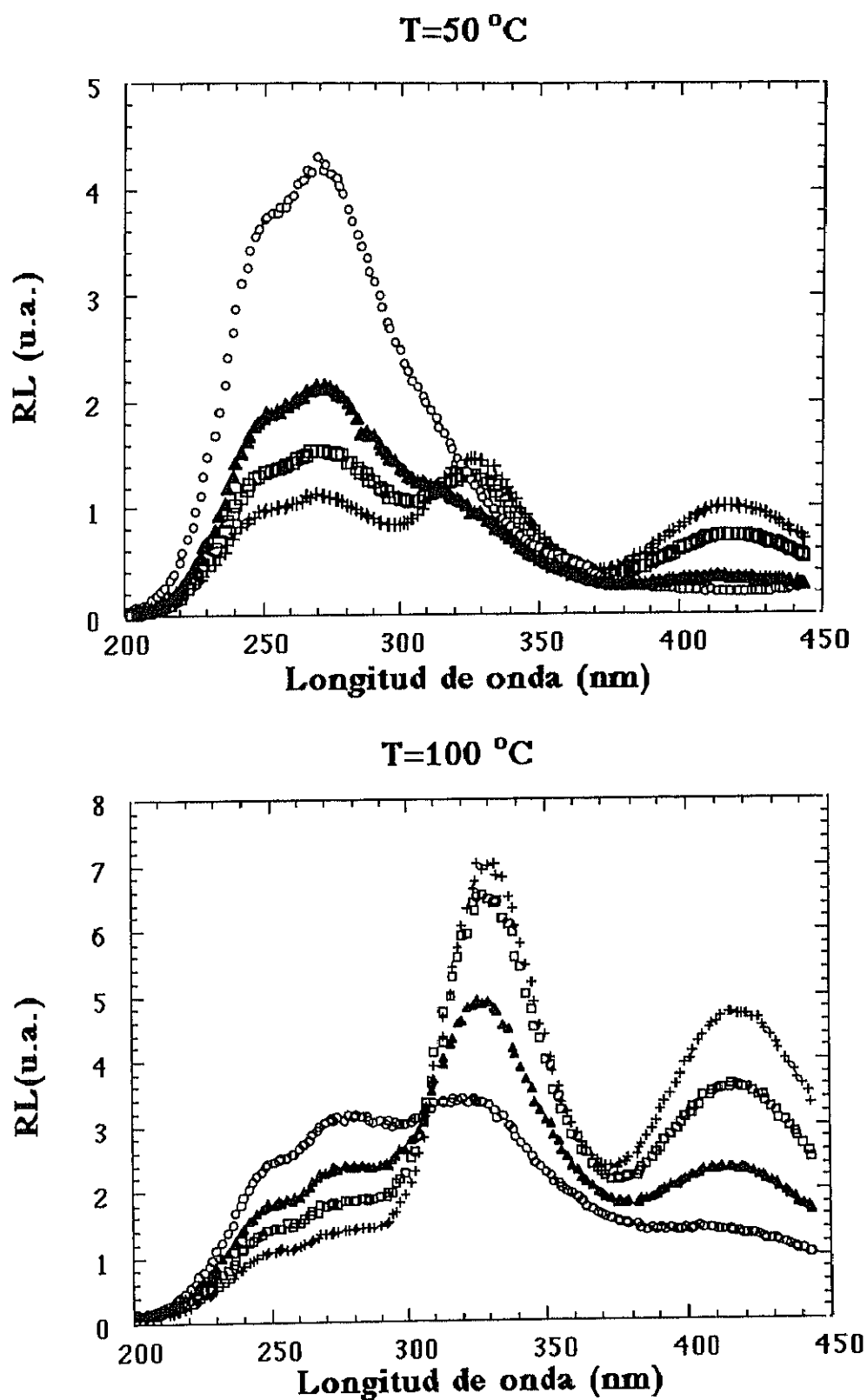


Figura 5.1.2. Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 30 (triángulos), 120 (cuadrados) y 240 (cruces) minutos de irradiación en el caso de la irradiación a  $50^\circ\text{C}$ , y después de 40 (triángulos), 130 (cuadrados) y 240 minutos (minutos) en el caso de la irradiación a  $100^\circ\text{C}$ .

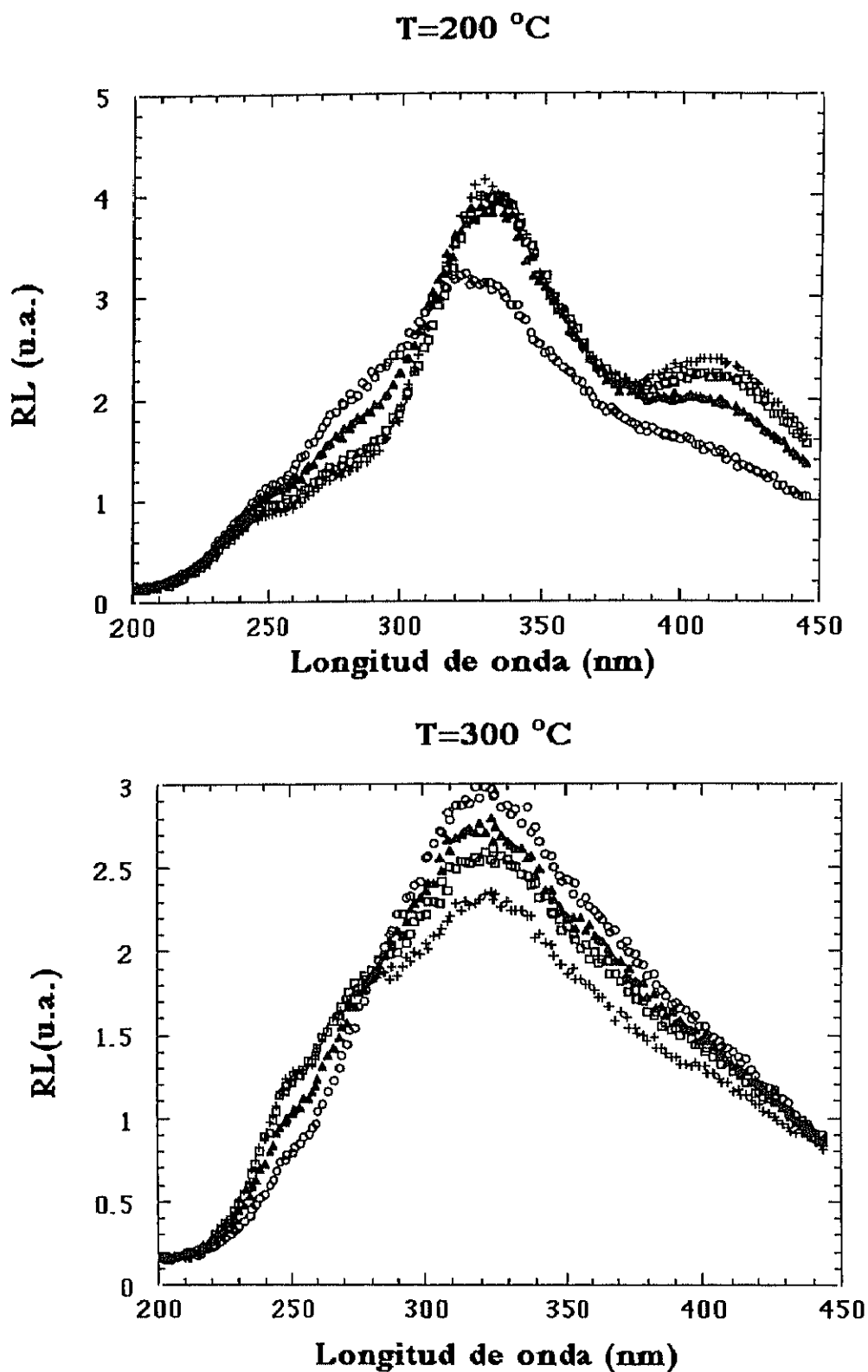


Figura 5.1.3. Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 40 (triángulos), 120 (cuadrados) y 240 (cruces) minutos de irradiación en el caso de la irradiación a  $200^\circ\text{C}$ , y después de 30 (triángulos), 120 (cuadrados) y 240 minutos (cruces) en el caso de la irradiación a  $300^\circ\text{C}$ .

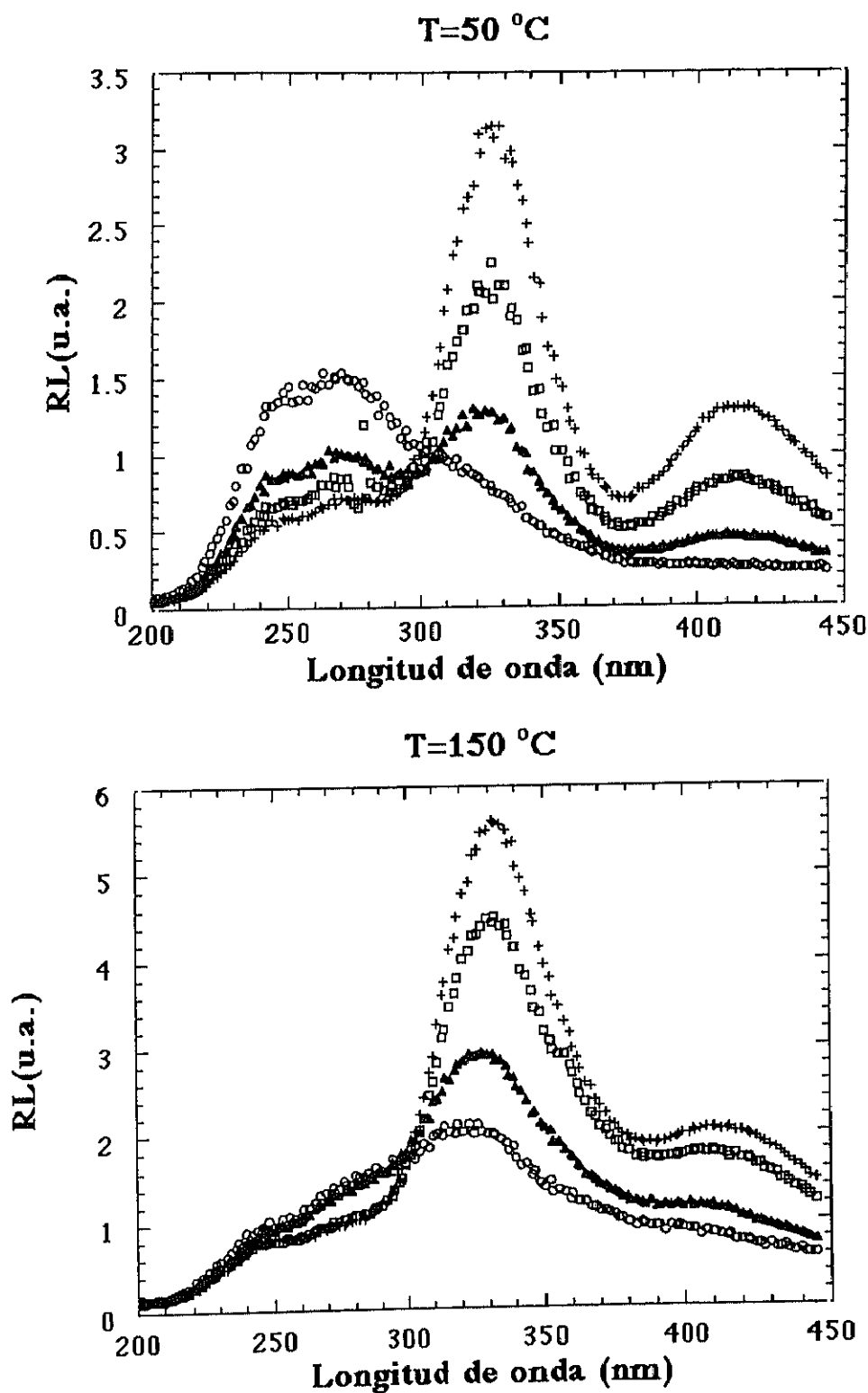


Figura 5.1.4. Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 30 (triángulos), 110 (cuadrados) y 240 (cruces) minutos de irradiación en el caso de la irradiación a  $50^\circ\text{C}$ , y después de 20 (triángulos), 130 (cuadrados) y 230 (cruces) en el caso de la irradiación a  $150^\circ\text{C}$ .



### 5.1.2. Radioluminiscencia en función de la dosis y de la temperatura de irradiación.

Todas las irradiaciones hechas para el estudio de la radioluminiscencia fueron realizadas con electrones de energía 1.8 MeV en la cámara descrita en el capítulo 4. Seis muestras de zafiro de dimensiones  $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  fueron irradiadas sobre una de las caras de  $2 \times 3 \text{ mm}^2$  a 50, 100, 200 y 300 °C durante cuatro horas con un haz de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . De la misma manera otras tres muestras fueron irradiadas con un haz de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 50, 150 y 250 °C. Durante las irradiaciones se hicieron medidas de radioluminiscencia entre 200 y 800 nm a diferentes tiempos de irradiación.

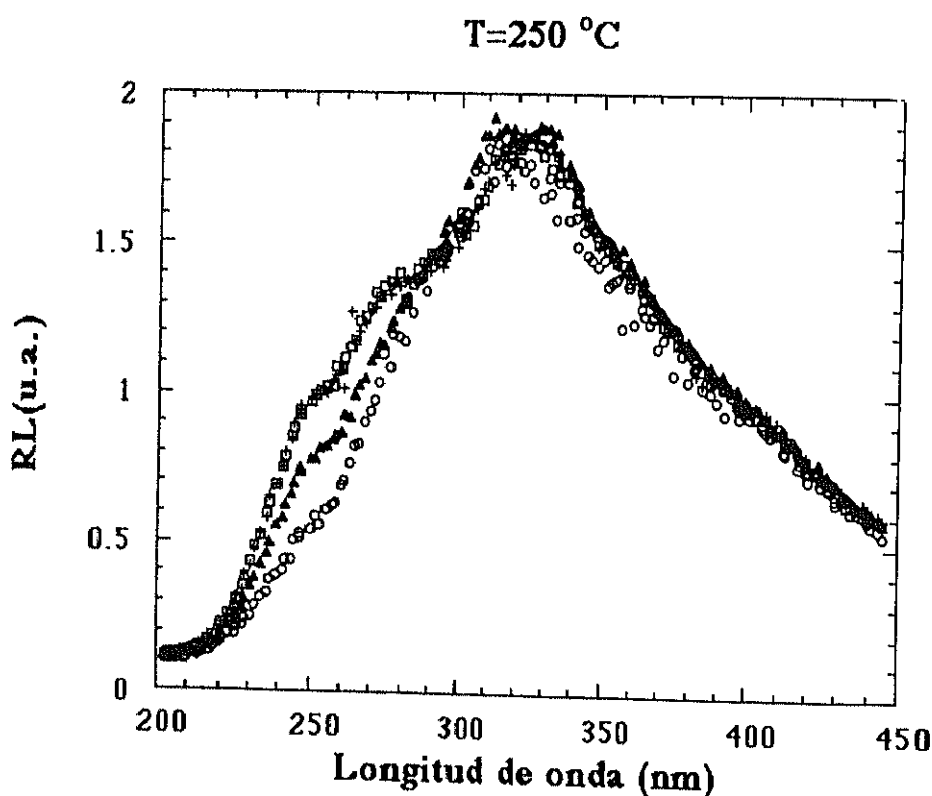
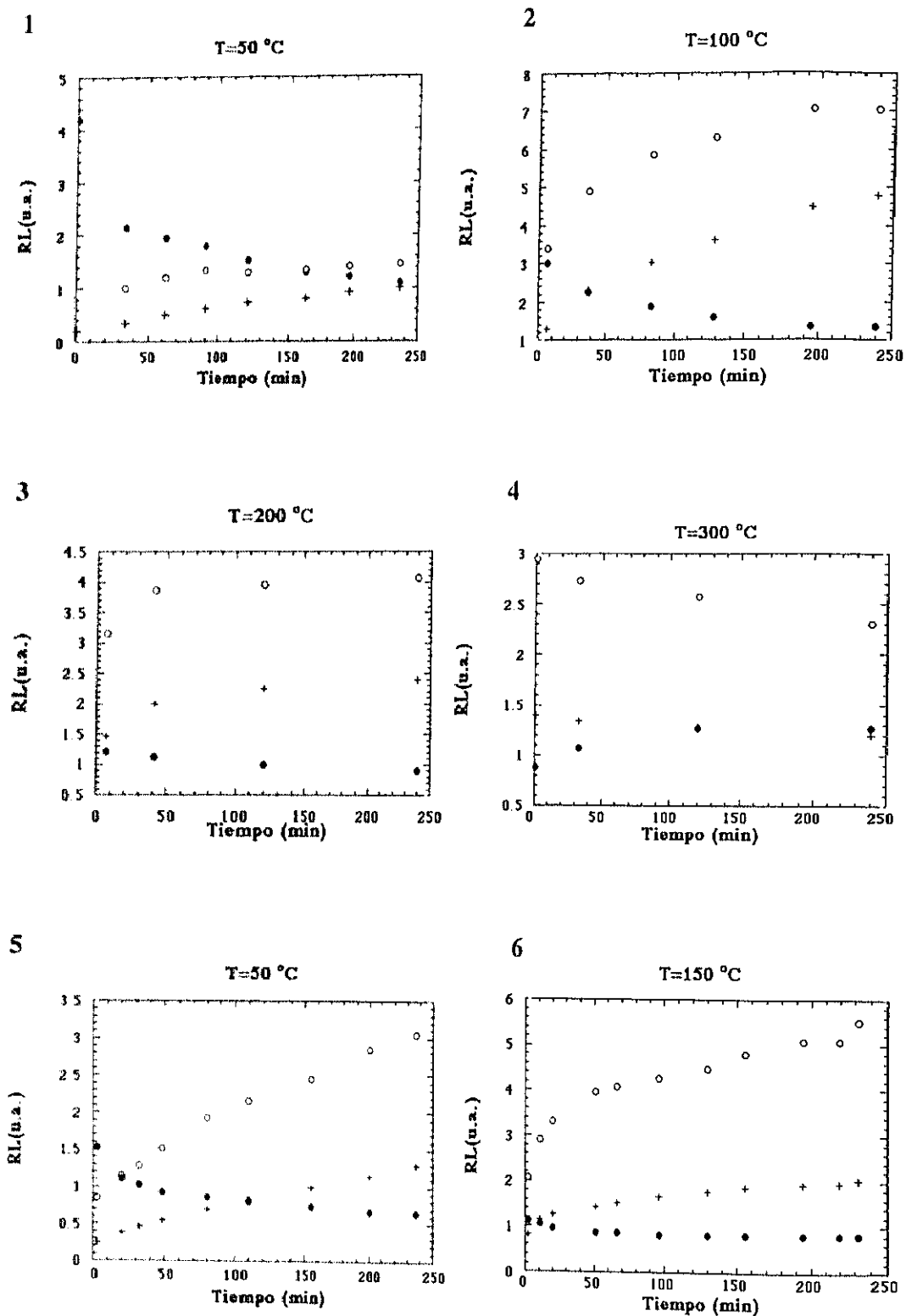


Figura 5.1.5. Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 30 (triángulos), 110 (cuadrados) y 240 (cruces) minutos de irradiación.

En las figuras 5.1.2 a 5.1.5 se muestran los espectros obtenidos a las diferentes temperaturas y tiempos de irradiación desde 200 hasta 450 nm. En la región espectral desde 450 hasta 800 nm no se apreciaban cambios con tiempo de irradiación. Concretamente la luminiscencia asociada al Cr no mostró variación alguna (razón por la cuál con tiempo de irradiación sólo se muestran espectros hasta 450 nm). Sin embargo sí se apreciaban cambios entre 450 y 800 nm al variar la temperatura lo cuál se mostrará más adelante en 5.1.6 Se puede apreciar como hasta 200 °C la banda del Galio disminuye con tiempo de irradiación mientras que las bandas asociadas a centros F y F<sup>+</sup> crecen. A 250 y 300 ° C no se aprecian cambios al menos tan notables como los observados a temperaturas inferiores.

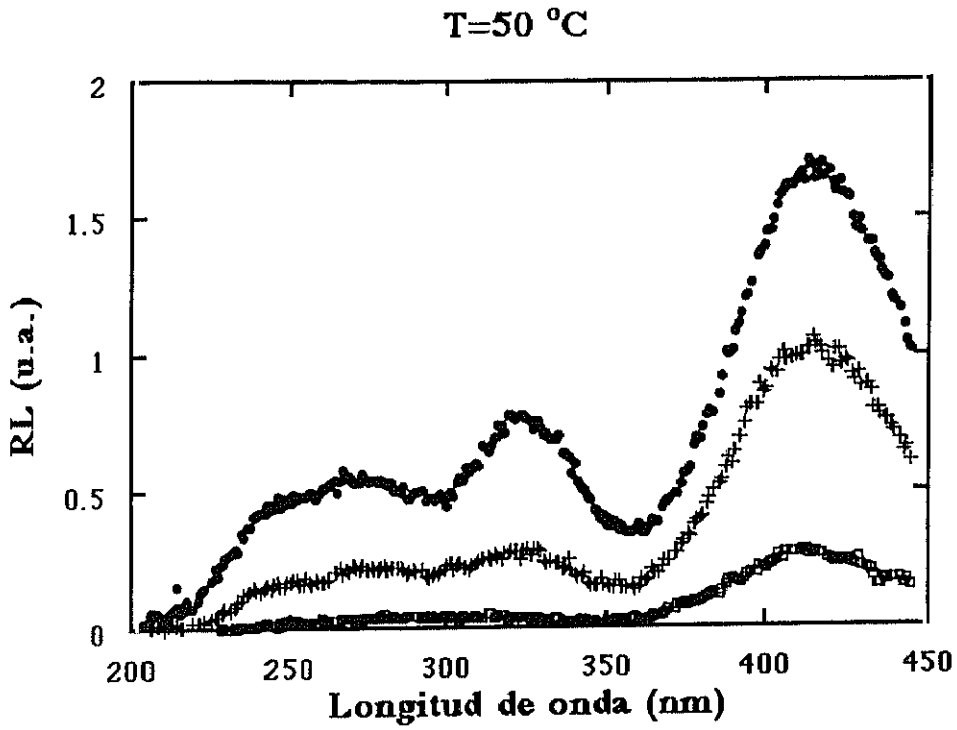
La evolución con tiempo a las diferentes temperaturas de irradiación de la banda del Galio y la de los centros F y F<sup>+</sup> se puede ver en la figura 5.1.6. Algunas características se pueden apreciar a simple vista. Una de ellas es que los cambios con tiempo son menores al aumentar la temperatura de irradiación. Otra es que los cambios son más rápidos en el momento de empezar a irradiar.

Comparando los espectros de radioluminiscencia a una misma temperatura pero a diferentes tasas de dosis utilizadas (ver figura 5.1.7 por ejemplo) resulta claro que la altura relativa de las bandas asociadas a centros F y F<sup>+</sup> es diferente siendo mayor la cantidad relativa de centros F<sup>+</sup> en el caso de la mayor tasa de dosis. Para poder dar una explicación de la forma en que crece el número de centros F y F<sup>+</sup> es necesario que primeramente se comprenda el efecto de la tasa de dosis en las vacantes de oxígeno lo cuál se hace en el apartado siguiente.



**Figura 5.1.6.** Evolución con tiempo de irradiación de las bandas de radioluminiscencia asociadas a centros  $F^+$ (+),  $F^+(O)$ (O) y  $Ga^{3+}$ (●). Las figuras 1,2,3 y 4 corresponden a irradiaciones con un haz de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y la 5 y 6 a un haz de  $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

1.



2.

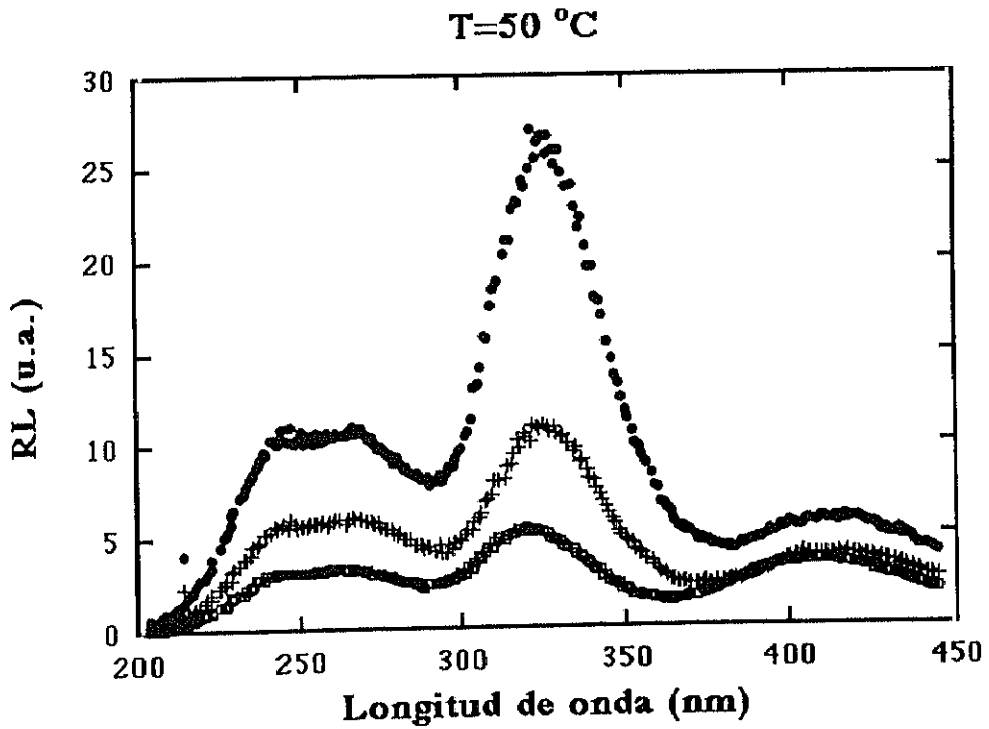
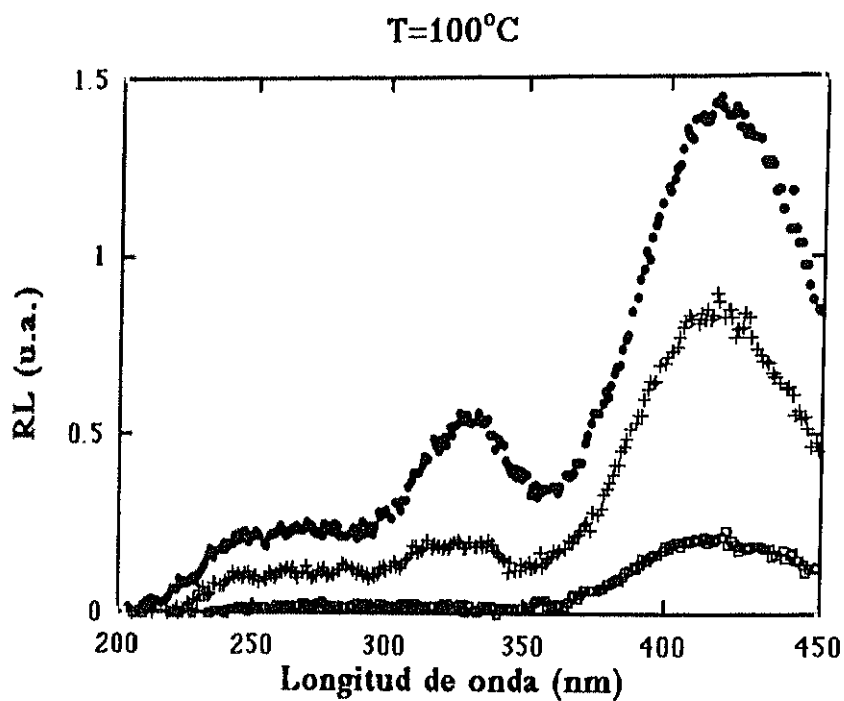


Figura 5.1.7. Espectros de radioluminiscencia tomados a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y corrientes de haz de 10 (cuadrados), 50 (cruces) y 100 (círculos) nA en la figura 1 y 0.5 (cuadrados), 1 (cruces) y 2 (círculos)  $\mu\text{A}$  en la figura 2.

1.



2.

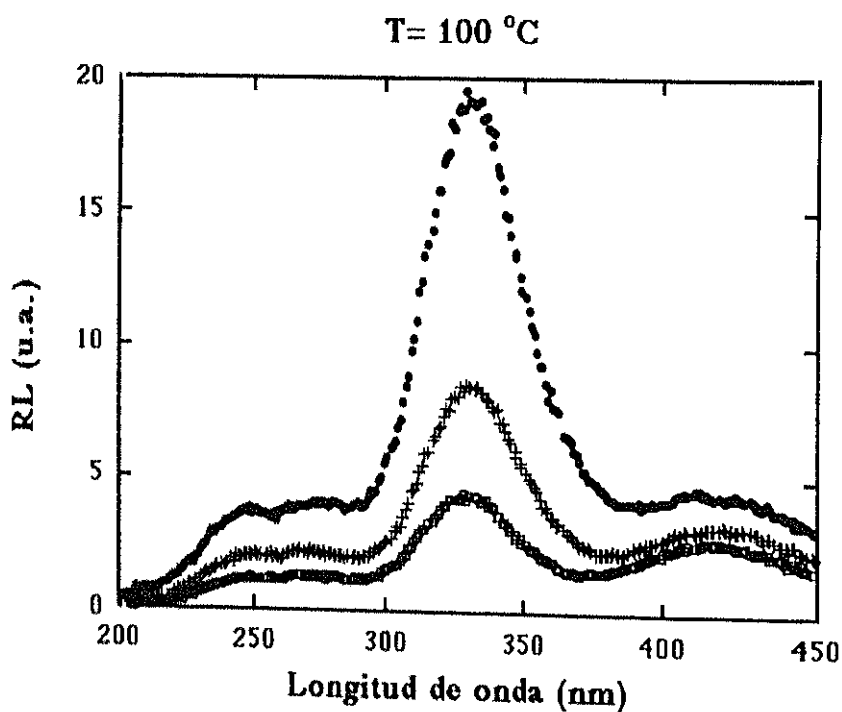
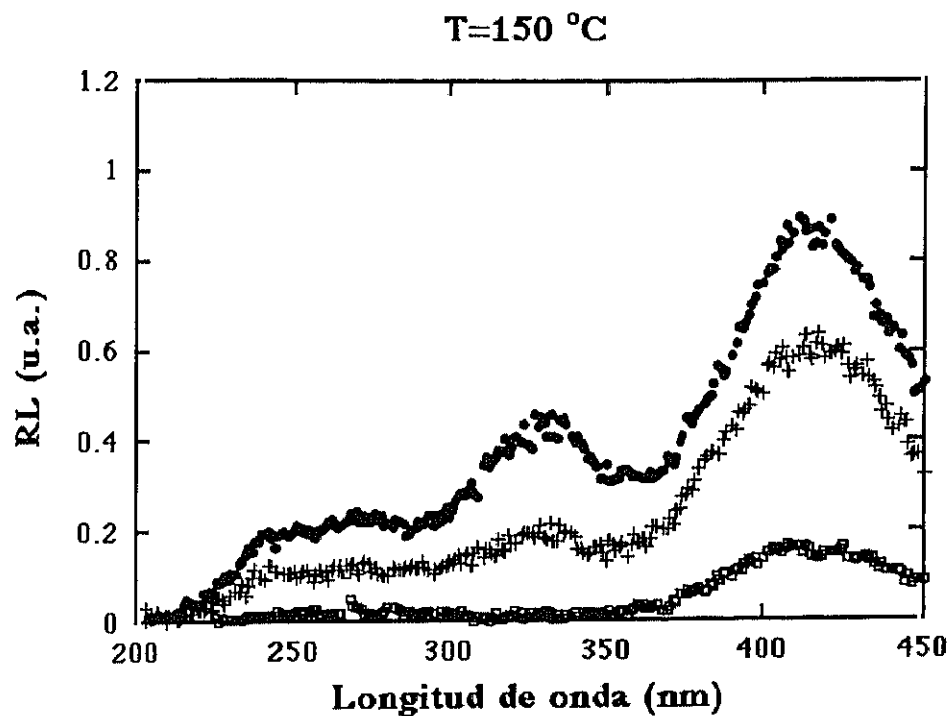


Figura 5.1.8. Espectros de radioluminiscencia tomados a  $100^{\circ}\text{C}$  y corrientes de haz de 10(cuadrados), 50(cruces) y 100(círculos) nA en la figura 1 y 0.5(cuadrados), 1(cruces) y 2(círculos)  $\mu\text{A}$  en la figura 2.

1.



2.

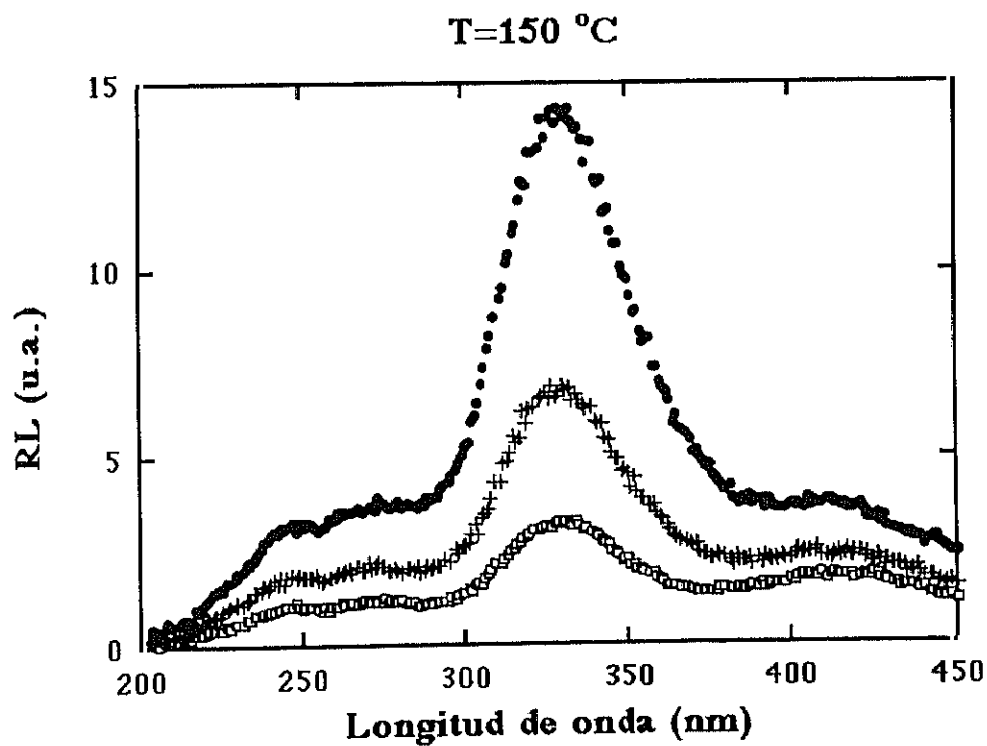
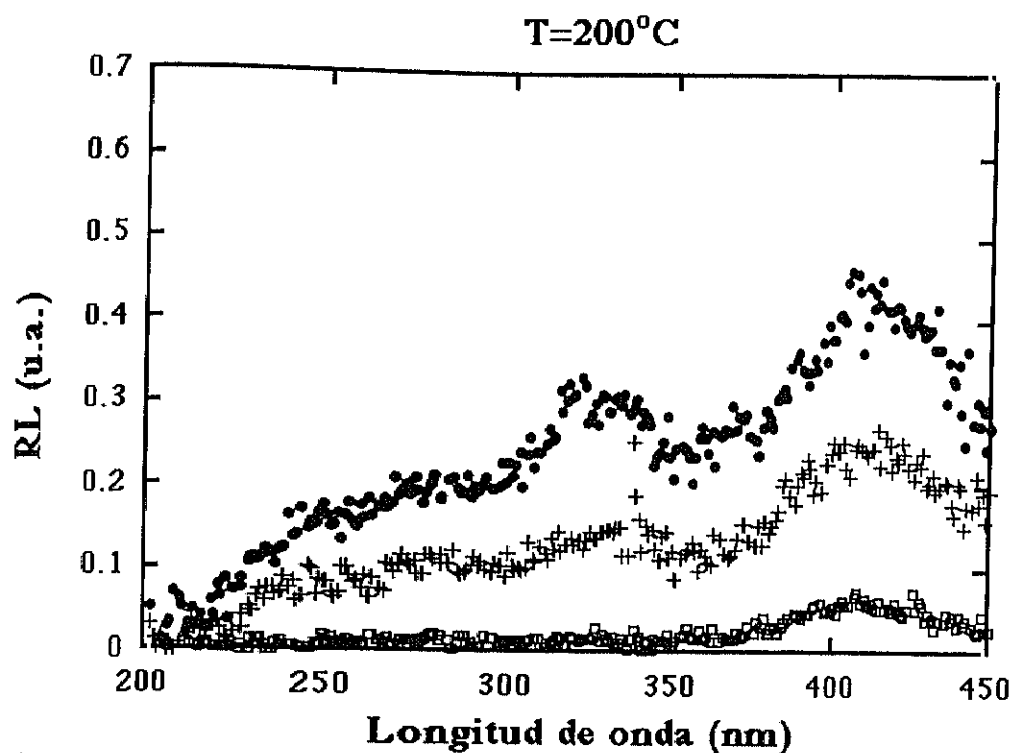


Figura 5.1.9. Espectros de radioluminiscencia tomados a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y corrientes de haz de 10(cuadrados), 50(cruces) y 100 (círculos) nA en la figura 1 y 0.5(cuadrados), 1 (cruces) y 2 (círculos)  $\mu\text{A}$  en la figura 2.

1.



2.

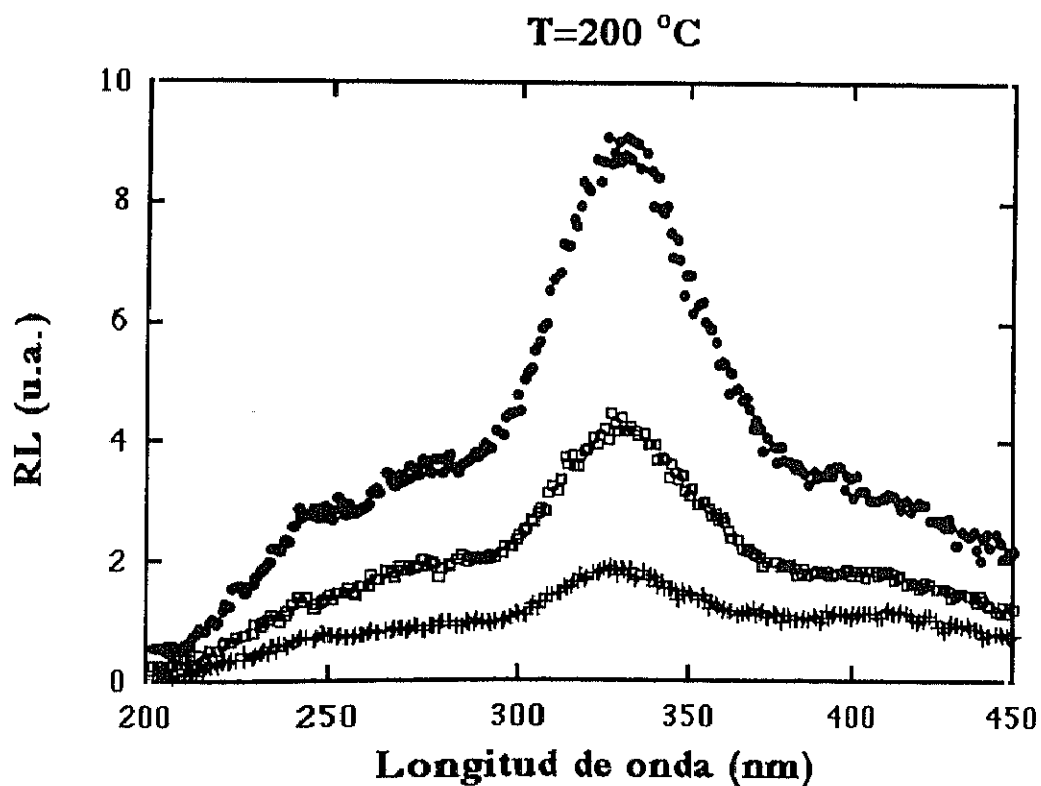
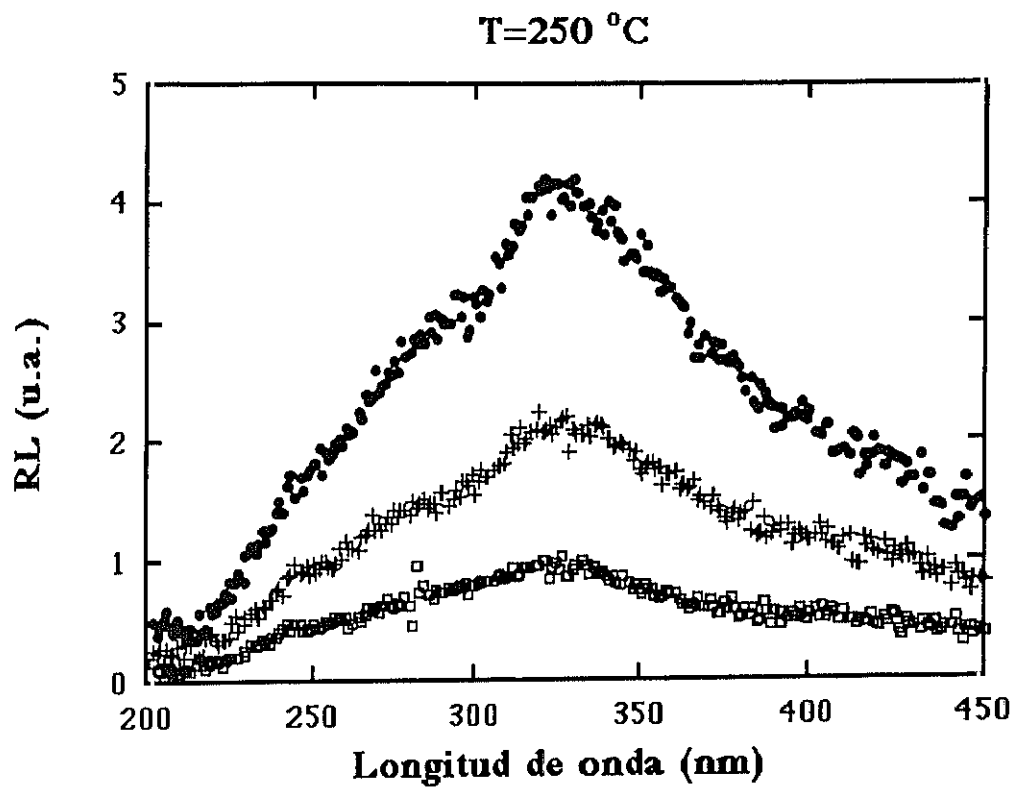


Figura 5.1.10. Espectros de radioluminiscencia tomados a  $200^{\circ}\text{C}$  y corrientes de haz de 10 (cuadrados), 50 (cruces) y 100 (círculos) nA en la figura 1 y 0.5 (cuadrados), 1 (cruces) y 2 (círculos)  $\mu\text{A}$  en la figura 2.

1.



2.

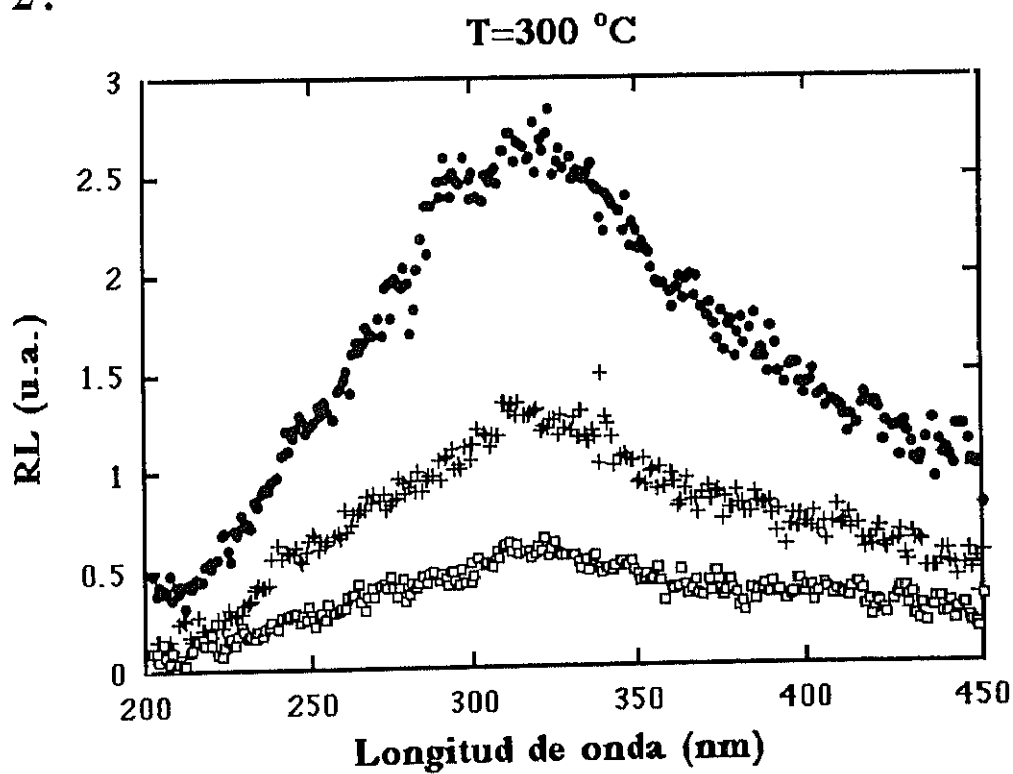


Figura 5.1.11. Espectros de radioluminiscencia tomados a 250 y 300 $^{\circ}$ C y corrientes de haz de 0.5 (cuadrados), 1 (cruces) y 2 (círculos)  $\mu$ A.



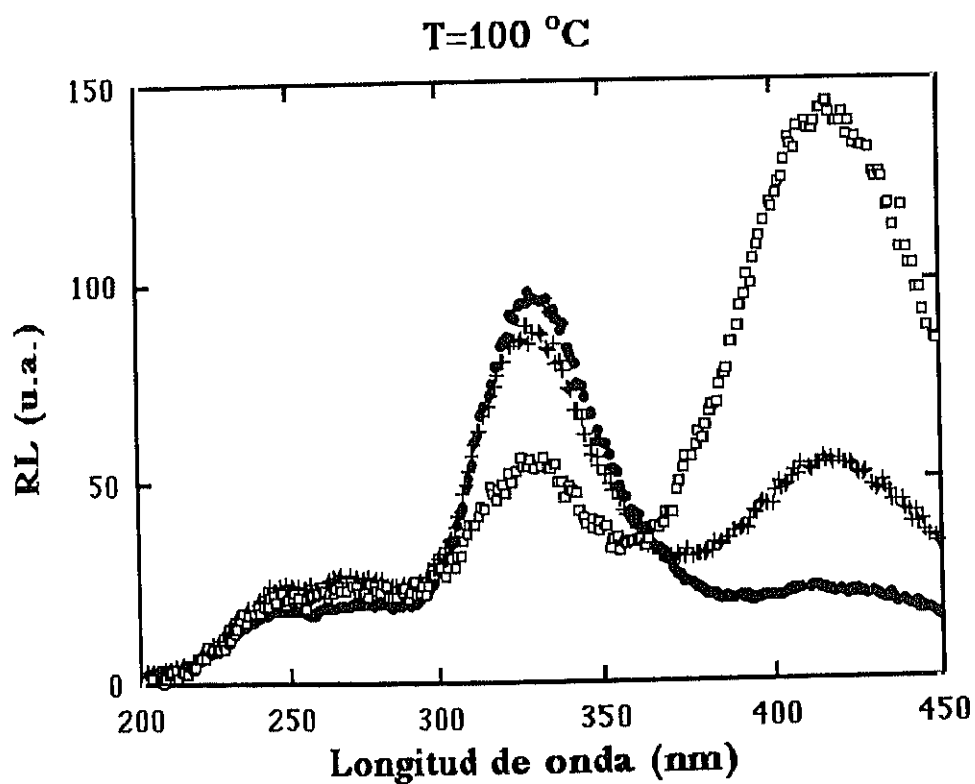
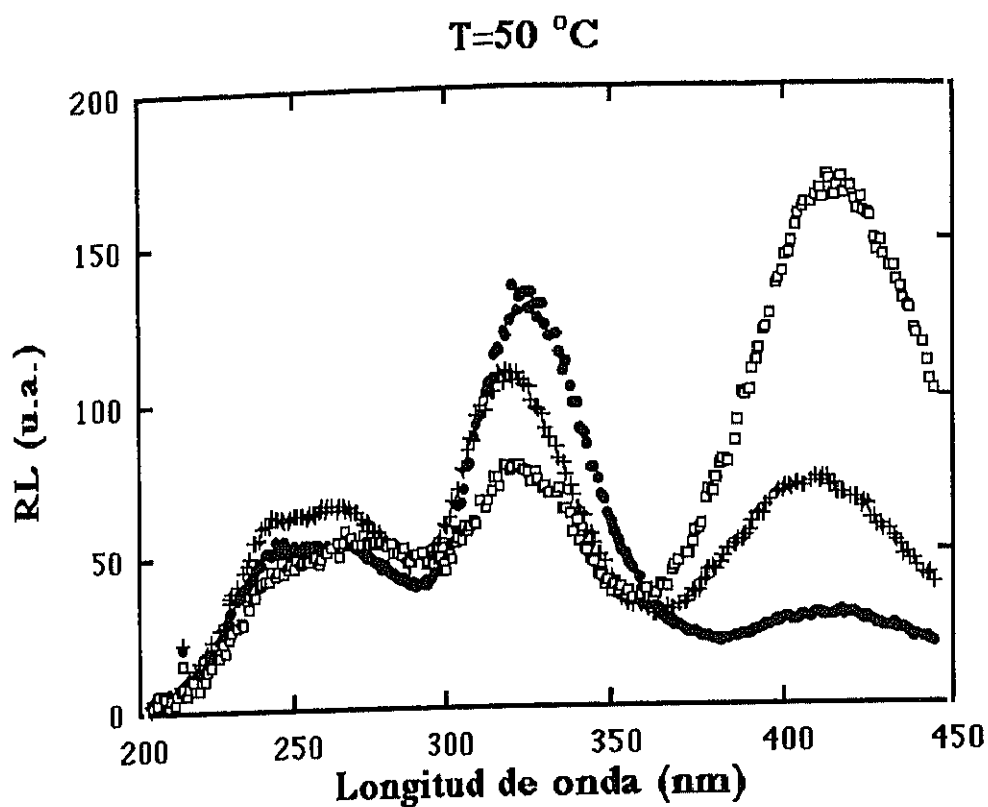
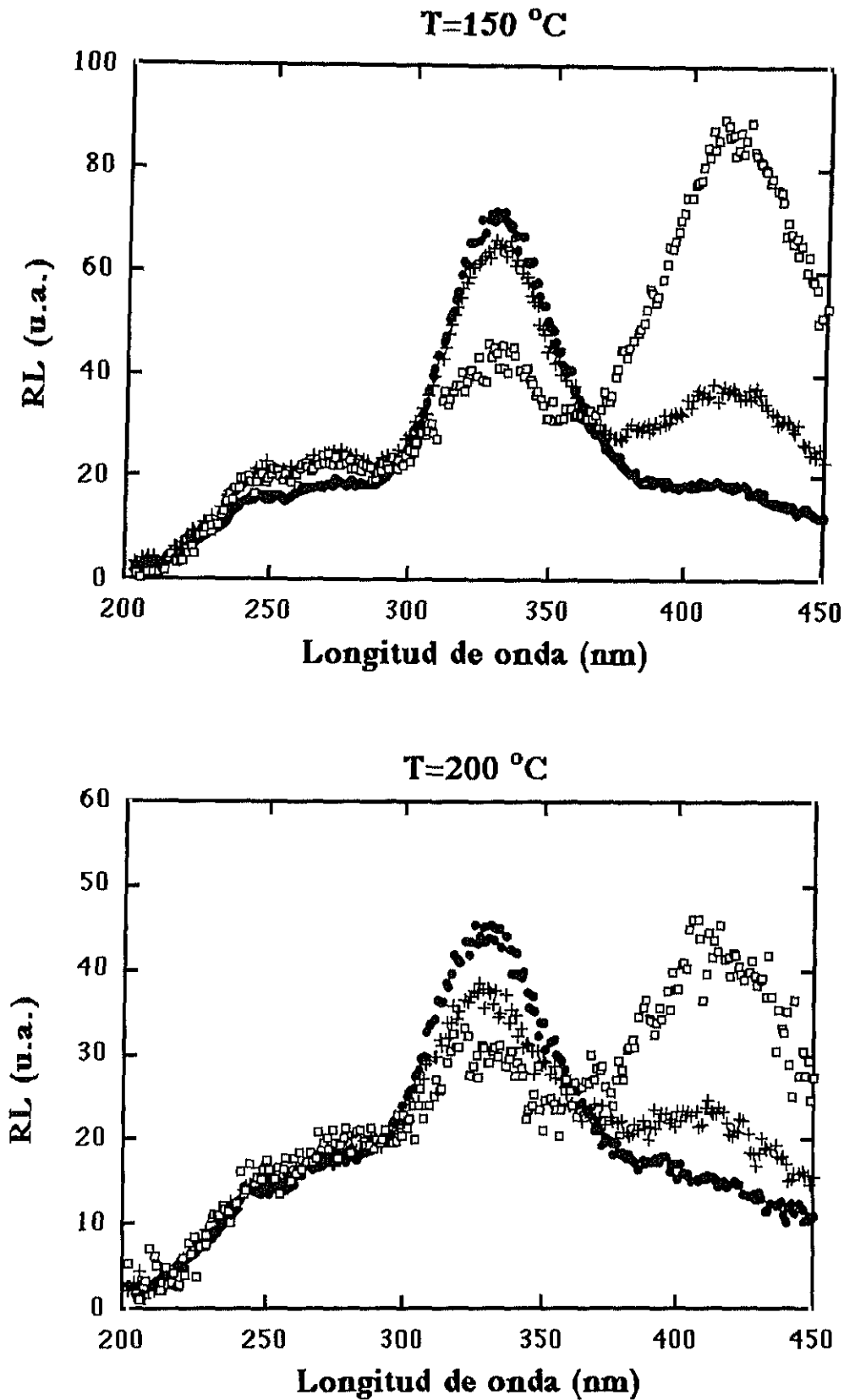


Figura 5.1.12. Espectros de radioluminiscencia a 50 y 100  $^{\circ}\text{C}$ , realizados con una haz de 0.1 (cuadrados), 0.5 (cruces) y 2 (círculos)  $\mu\text{A}$ , divididos por el haz correspondiente, resultando de esta manera los datos normalizados.



**Figura 5.1.13.** Espectros de radioluminiscencia a 150 y 200 °C, realizados con una haz de 0.1 (cuadrados), 0.5 (cruces) y 2 (círculos)  $\mu\text{A}$ , divididos por el haz correspondiente, resultando de esta manera los datos normalizados.

### 5.1.3. Radioluminiscencia en función de la tasa de dosis.

Para conocer el efecto de la tasa de dosis en la radioluminiscencia a diferentes temperaturas se irradió una muestra durante 14 horas a 200 °C y un haz de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Después de recibir dicha dosis el crecimiento de las diferentes bandas con tiempo de irradiación es lento y entonces es posible iniciar medidas con el objeto de conocer el efecto de la tasa de dosis. Dicho efecto fue estudiado a 50, 100, 150, 200, 250 y 300 °C.

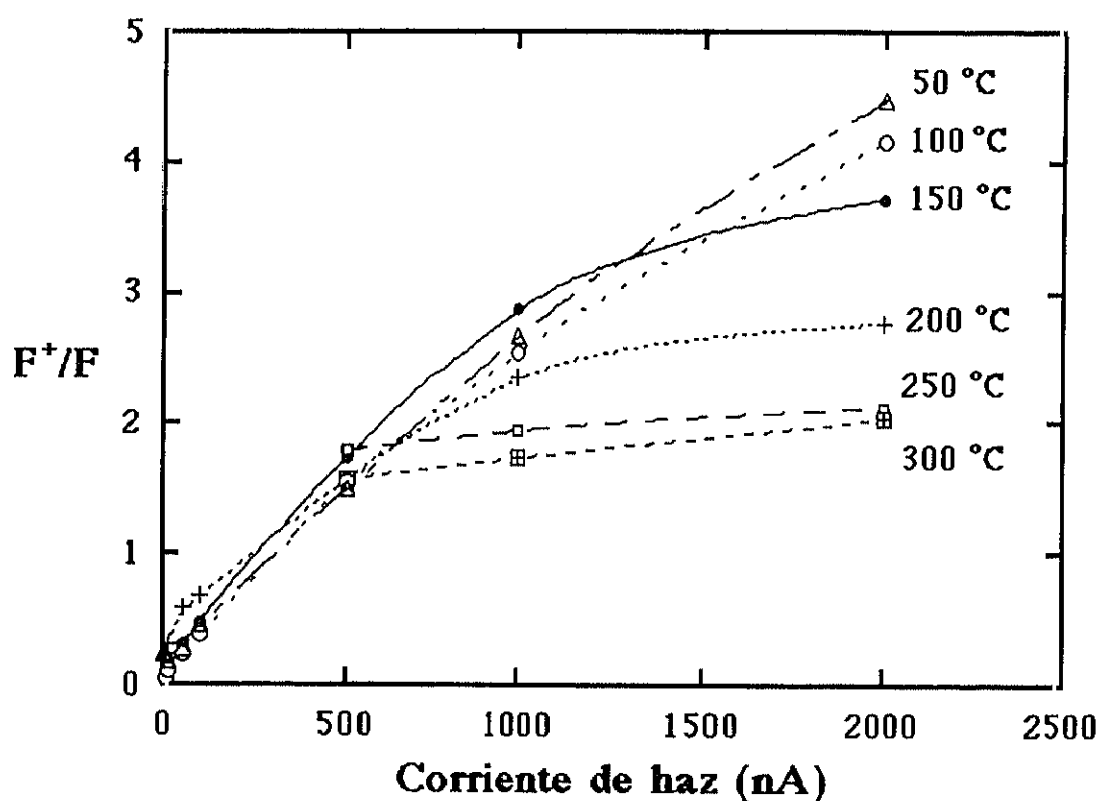


Figura 5.1.14. En esta gráfica se ha representado el comportamiento del cociente de las bandas RL asociadas a los centros  $F^+$  y  $F$  en función de la corriente de haz, siendo la temperatura de irradiación un parámetro. Se observa un comportamiento saturativo.

La radioluminiscencia a diferentes haces (tasa de dosis) y temperaturas se puede observar en la figuras 5.1.7. a 5.1.11. para haces de 10, 50, 100, 500, 1000, 2000 nA en el colimador rectangular. En el caso de temperaturas de irradiación de 250 y 300 °C sólo se dan los datos para el caso de haces de 0.5, 1 y 2  $\mu\text{A}$  debido a que para los haces menores la señal era demasiado pequeña como para poder observar banda alguna. Como es de esperar a mayor tasa de dosis mayor es la radioluminiscencia para todo el rango.

Sin embargo cuando estos datos se normalizan por tasa de dosis, figuras 5.1.12 y 5.1.13, vemos que las diferentes bandas se comportan de manera muy distinta. La banda asociada al Galio no varía lo que nos indica que es sencillamente proporcional a la tasa de dosis. La banda F decrece con tasa de dosis mientras que la  $F^+$  aumenta indicando una clara correlación entre ellas.

En la figura 5.1.14 se ha representado el cociente  $F^+/F$  en función de la tasa de dosis siendo la temperatura un parámetro. Se observa que esta magnitud tiene un comportamiento saturativo dependiente con la temperatura de tal manera que a mayor temperatura de irradiación menor es la tasa de dosis requerida para alcanzar el nivel de saturación.

#### 5.1.4. Procesos electrónicos.

Se ha visto en los datos obtenidos en radioluminiscencia que al irradiar zafiro se producen vacantes de oxígeno y que dichas vacantes de oxígeno dan lugar a una banda alrededor de 410 nm, correspondiente a la vacante con dos electrones atrapados y otra en 329 nm correspondiente a la vacante con un sólo electrón. Los espectros normalizados representados en las figuras 5.1.12 y 5.1.13 indican que al variar la tasa de dosis varía el número relativo de centros F y  $F^+$ .

De los datos obtenidos en absorción óptica, y que se mostrarán en 5.2, se llegó a la conclusión de que al irradiar zafiro con electrones se producían mayormente centros F y muy pocos  $F^+$  resultado en acuerdo con el trabajo de otros autores [42,102]. Esto nos indica que el aumento que se observa en la banda  $F^+$  junto a la bajada de los F al subir la tasa de dosis probablemente no se deba a un cambio real en estos sino a un proceso de ionización de los centros F existentes inducidos por radiación ionizante que da lugar a una disminución de los centros F observados y a un aumento de los  $F^+$ .

Durante irradiación se tiene una situación dinámica en la que se produce continuamente la ionización de los centros F y estos una vez ionizados pueden atrapar un electrón que se encuentre en la banda de conducción volviendo a su estado de carga inicial. Este proceso viene determinado por la tasa de dosis: a mayor tasa de dosis mayor será el número de centros F ionizados y viceversa. Ambos procesos se pueden representar esquemáticamente así:



En situación de equilibrio se debe tener que el número de centros F que son ionizados es igual al número de centros  $F^+$  que atrapan un electrón. El número de centros F que son ionizados ha de ser proporcional al número de centros F que están sin ionizar y a la tasa de dosis. El número de centros  $F^+$  que atrapan un electrón que se encuentra en la banda de conducción será proporcional al número de centros  $F^+$  y al número de electrones que se encuentren en la banda de conducción por la propia ionización de las vacantes de oxígeno. Por lo tanto, asumiendo que la dosis recibida por el material es suficientemente alta de tal forma que la variación con tiempo de radiación del número de vacantes de oxígeno es prácticamente cero, se debe tener que:

$$N_F \sigma_1 \phi = (N_{F^+})^2 \sigma_2 \quad (5.1.2.)$$

Donde  $N_F$  y  $N_{F^+}$  es el número de centros F y  $F^+$  respectivamente durante irradiación.  $\sigma_1$  es la sección eficaz para que un centro F sea ionizado debido a la irradiación con electrones de 1.8 MeV.  $\phi$  es el flujo de electrones y  $\sigma_2$  es la sección eficaz para que un centro  $F^+$  atrape un electrón que se encuentra en la banda de conducción.

Lo que se observa en las medidas de radioluminiscencia son fotones que son emitidos en la desexcitación de defectos (D) que son excitados por la radiación (R), lo cuál se representa:



En equilibrio se debe tener que el número de defectos desexcitados es igual al de centros excitados o matemáticamente:

$$N_D \sigma \phi = \frac{N_{D^*}}{\tau} \quad (5.1.4)$$

$\sigma$  es la sección eficaz para excitar el defecto y  $\tau$  es el tiempo de vida media del defecto excitado. La radioluminiscencia medida será proporcional al número de fotones emitidos por segundo y por lo tanto proporcional al segundo miembro de la igualdad 5.1.4. Por lo tanto para los centros F y  $F^+$  se tiene

$$\begin{aligned} RL_F &= A \frac{N_{F^+}}{\tau_F} \Rightarrow N_F = \frac{RL_F}{A\sigma_3\phi} \\ RL_{F^+} &= B \frac{N_{F^+}}{\tau_{F^+}} \Rightarrow N_{F^+} = \frac{RL_{F^+}}{B\sigma_4\phi} \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

A y B dependen de la temperatura de la muestra y en general se espera que disminuyan al aumentar ésta debido a que aumenta la probabilidad de decaimiento no radiativo.

Llevando 5.1.5 a la expresión 5.1.2 llegamos a:

$$\frac{RL_F\sigma_4\phi}{A\sigma_3\phi} = \left( \frac{RL_{F^+}}{B\sigma_4\phi} \right)^2 \sigma_2 \Rightarrow RL_{F^+} = C\phi\sqrt{RL_F} \quad (5.1.6)$$

$$y \quad C = \sqrt{\frac{\sigma_1\sigma_4^2 B^2}{\sigma_3\sigma_2}} \frac{1}{A} \quad (5.1.7)$$

En la figura 5.1.15 se ha representado la intensidad de la radioluminiscencia de los centros  $F^+$  frente al producto de la intensidad del haz por la raíz cuadrada de la intensidad de los centros F (estos datos corresponden a las figuras 5.1.7 a 5.1.10) a 50, 100, 150 y 200 °C y se ve que efectivamente los puntos se ajustan perfectamente a rectas que pasan por el origen, lo que nos indica que el modelo propuesto es capaz de explicar los datos obtenidos.

La radioluminiscencia asociada a los centros  $F^+$  va como la raíz cuadrada de la de los centros F debido a que al aumentar la densidad de centros  $F^+$  aumenta en la misma proporción el número de electrones en la banda de conducción por lo que también aumenta la probabilidad de que estos electrones sean atrapados por centros  $F^+$ .

Dos importantes consecuencias se pueden extraer respecto a los aspectos electrónicos relacionados con las vacantes de oxígeno durante irradiación: la primera es que la mayoría de los centros  $F^+$  que se observan por radioluminiscencia se deben a centros F ionizados, lo cual se verá en 5.2 coincide con los resultados en absorción óptica.

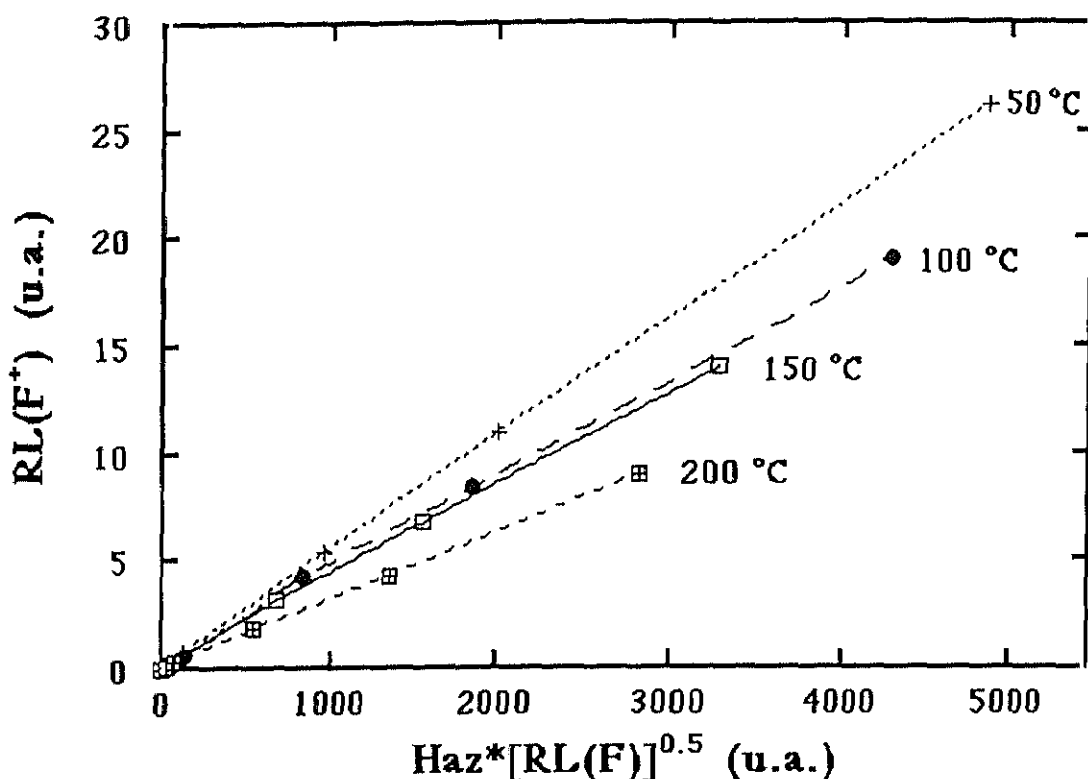


Figura 5.1.15. Altura de la banda RL asociada a los  $F^+$  frente a la raíz cuadrada de la de los  $F$  multiplicada por la corriente de haz. Esta gráfica demuestra que la relación entre la radioluminiscencia asociada a los centros  $F$  y la asociada a los  $F^+$  viene dada por la relación 5.1.6.

En segundo lugar, los resultados indican que no se producen vacantes de oxígeno doblemente ionizadas en cantidades apreciables, al menos al irradiar con las corrientes de electrones que aquí se han utilizado. Se llega a esta conclusión ya que a corrientes de haz suficientemente altas el comportamiento lineal que aparece en la figura 5.1.11 debería dejar de serlo ya que se produciría la ionización de centros  $F^+$  más bien que la ionización de centros  $F$  por lo que el resultado neto sería la disminución de centros  $F^+$ , o de otra forma, las líneas en la figura 5.1.15 deberían curvarse hacia abajo al ir subiendo el haz.

El hecho de que para las diferentes temperaturas se tenga una recta de pendiente diferente está relacionado con el hecho de que las bandas de radioluminiscencia se van ensanchando y a la vez disminuye su altura al aumentar la temperatura debido a que el aumento de temperatura aumenta la probabilidad de decaimiento no radiativo [137].

### 5.1.5. Procesos de desplazamiento.

Ya ha sido comentado que cuando un material es irradiado con electrones se pueden considerar, esencialmente, dos tipos de procesos: procesos electrónicos y desplazamientos. En este apartado nos centraremos en los procesos de desplazamiento y más concretamente en su dependencia con la dosis y la temperatura.

En la figura 5.1.6. se puede apreciar como crecen con tiempo de irradiación las bandas asociadas a centros F y F<sup>+</sup> a diferentes temperaturas de irradiación. Esta evolución con tiempo de irradiación va a servir como herramienta para conocer los procesos involucrados en la creación de vacantes de oxígeno en zafiro durante irradiación. Para ello se va a hacer uso de un modelo utilizado en el caso del crecimiento de la banda de absorción óptica asociada a los centros F en los haluros alcalinos [138-145].

Cuando un ión oxígeno es desplazado esto se puede interpretar como la creación de un par vacante-intersticial ( par de Frenkel V-I). Una vez ocurrido el desplazamiento pueden ocurrir básicamente tres cosas:

1. El par V-I se recombina inmediatamente.
2. El intersticial oxígeno se mueve por la red hasta que se recombina con una segunda vacante.
3. El intersticial oxígeno se mueve por la red hasta que queda estabilizado en algún defecto de la red tal cómo impurezas o dislocaciones.

Vemos que en este modelo lo que determina realmente el resultado del desplazamiento inicial es el fin del intersticial aunque en el caso de la radioluminiscencia lo que se puede observar experimentalmente son las vacantes .

Sea N<sub>0</sub> la concentración de un tipo particular de trampa para intersticiales, N la concentración de trampas vacías e I la concentración de intersticiales atrapados en un tiempo t. La ecuación de balance para los intersticiales es [144]:

$$\frac{dI}{dt} = \sigma\phi N - \frac{I}{\tau} \quad (5.1.8)$$



donde  $\sigma$  es la sección eficaz para la captura de intersticiales por una trampa,  $\phi$  es el flujo de intersticiales durante irradiación y  $\tau$  es la probabilidad por unidad de tiempo de que un intersticial sea liberado de una trampa. Integrando esta expresión se llega a:

$$I = \frac{\sigma\phi N_o}{\sigma\phi + \frac{1}{\tau}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \sigma\phi + \frac{1}{\tau} \right) t \right] \right\} \quad (5.1.9)$$

donde  $N_o = N + I$ .

Para un número  $m$  de trampas de diferente tipo:

$$N_D = \sum_1^m A_i (1 - e^{-a_i t}) \quad (5.1.10)$$

donde

$$A_i = \frac{\sigma_i \phi N_{oi}}{\sigma_i \phi + \frac{1}{\tau_i}} \quad \text{y} \quad a_i = \sigma_i \phi + \frac{1}{\tau_i}. \quad (5.1.11)$$

La evolución temporal de las banda F para los casos de irradiación a 50, 100, 150 y 200 °C (a 250 y 300 °C las bandas F y F<sup>+</sup> no crecen con tiempo de irradiación) fueron ajustadas numéricamente a una expresión del tipo 5.1.10 utilizando el método de mínimos cuadrados. Los ajustes realizados se muestran en las figuras 5.1.16 y 5.1.17 donde también aparecen las diferentes componentes necesarias para realizar el ajuste. Obsérvese que en todos los casos el valor de la radioluminiscencia para los centros F y F<sup>+</sup> no es cero en el instante inicial. Esto puede ser debido a la existencia de vacantes de oxígeno presentes en el material antes de comenzar a irradiar. En el caso de irradiaciones a 50, 100 y 150 °C fue necesario utilizar dos componentes. A 200 °C fue necesario utilizar sólo una. Los valores encontrados para  $A_i$  y  $a_i$  para cada caso aparecen en la tabla 5.1.1. Cualquier intento de hacer el ajuste con más de dos componentes, en el caso de 50 a 150°C, o con más de una, en el caso de 200°C, resultó infructuoso.

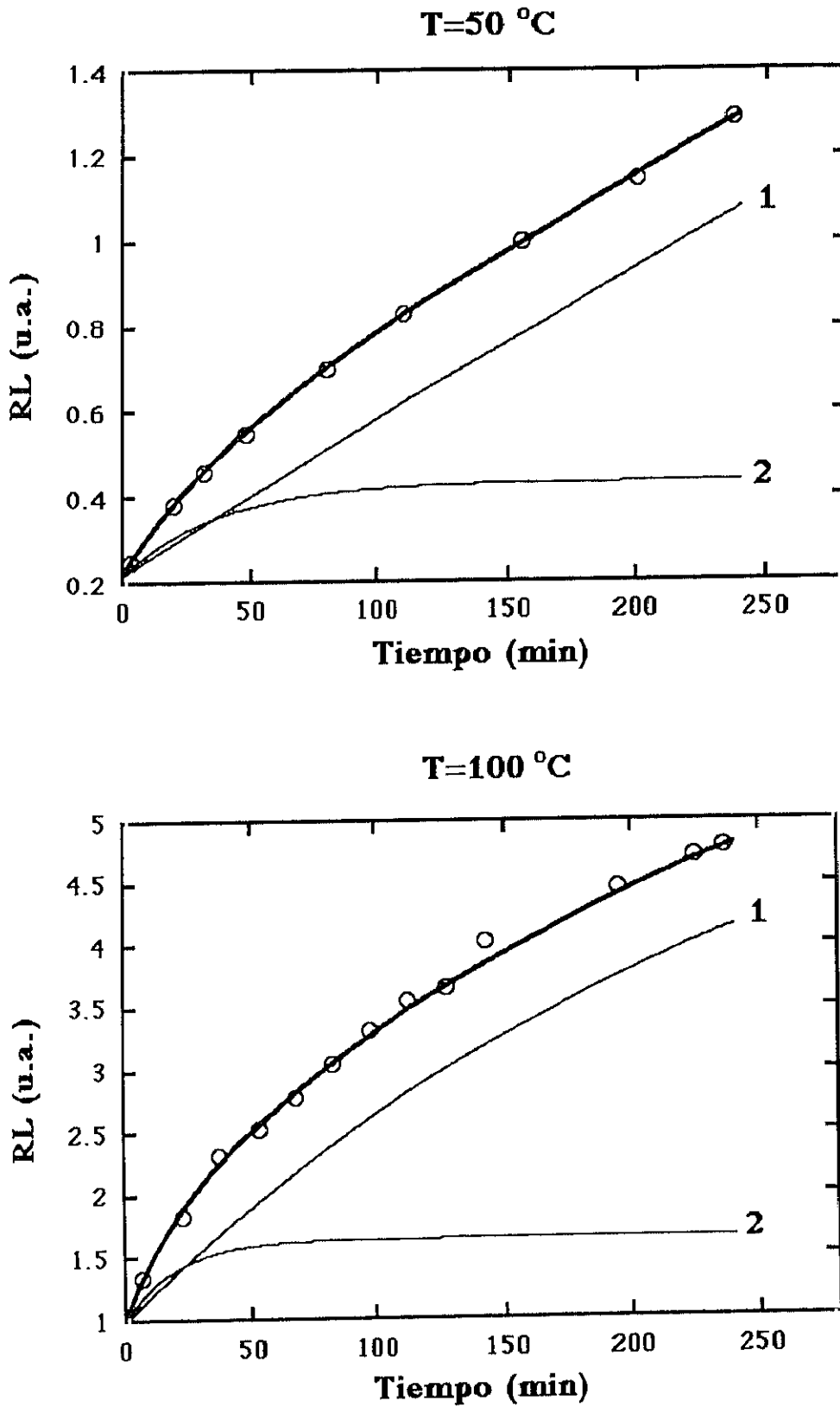


Figura 5.1.16. Ajustes del crecimiento con tiempo de irradiación de la banda RL asociada a los centros F para el caso de las irradiaciones a 50 y 100°C. Se muestran los puntos experimentales, el resultado del ajuste y las componentes utilizadas en cada caso.

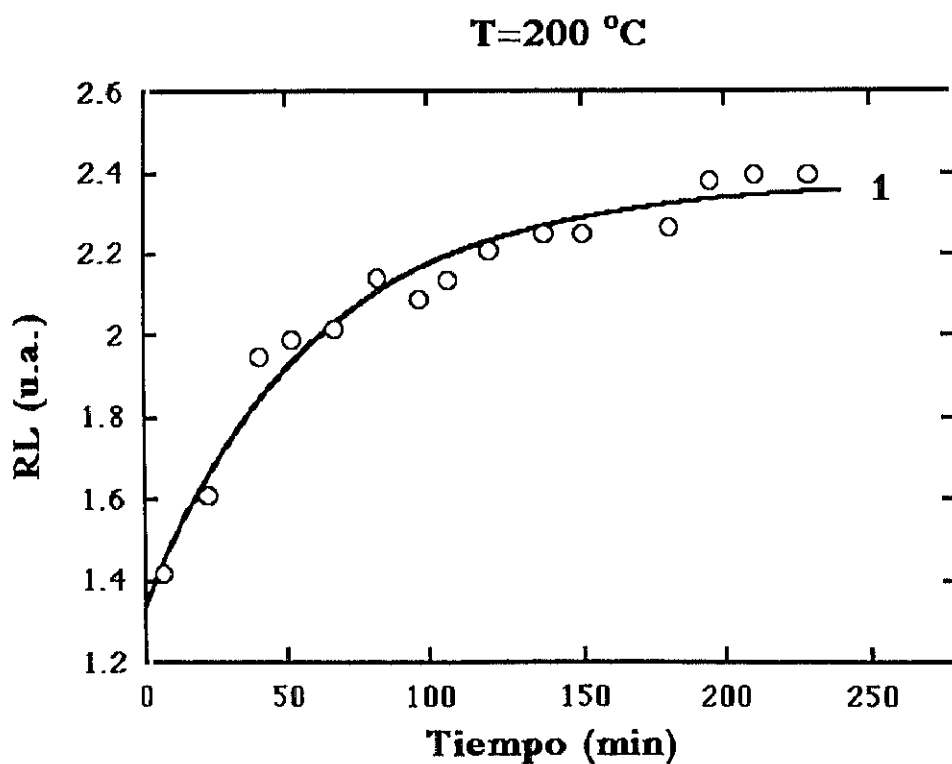
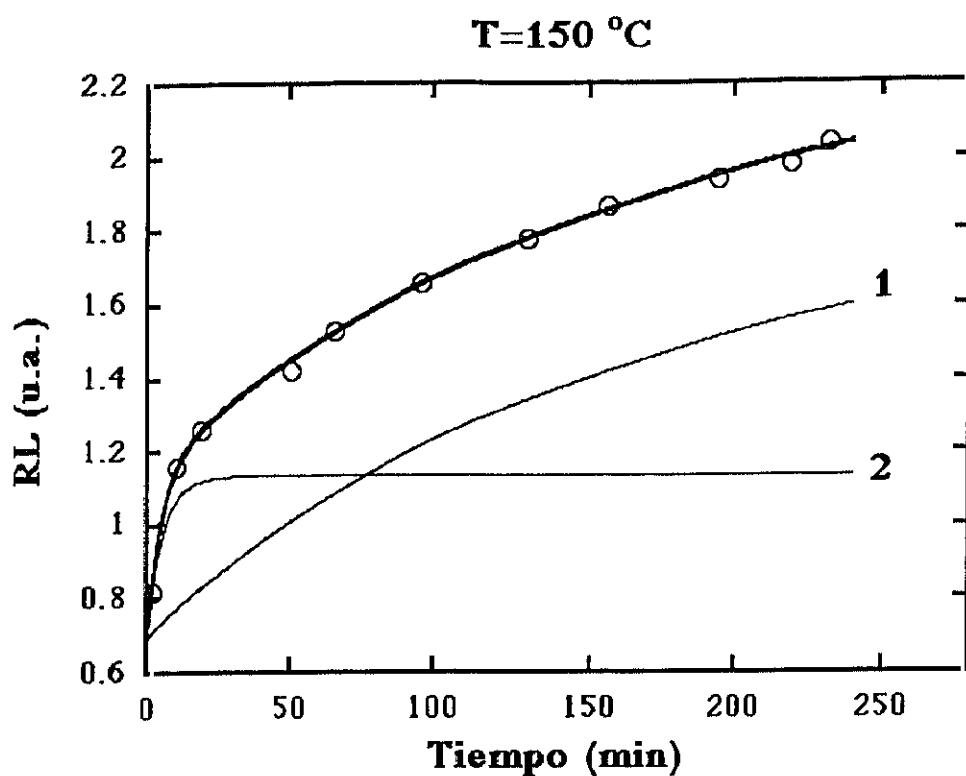


Figura 5.1.17. Ajustes del crecimiento con tiempo de irradiación de la banda RL asociada a los centros F para el caso de las irradiaciones a 150 y 200°C. Se muestran los puntos experimentales, el resultado del ajuste y las componentes utilizadas en cada caso.

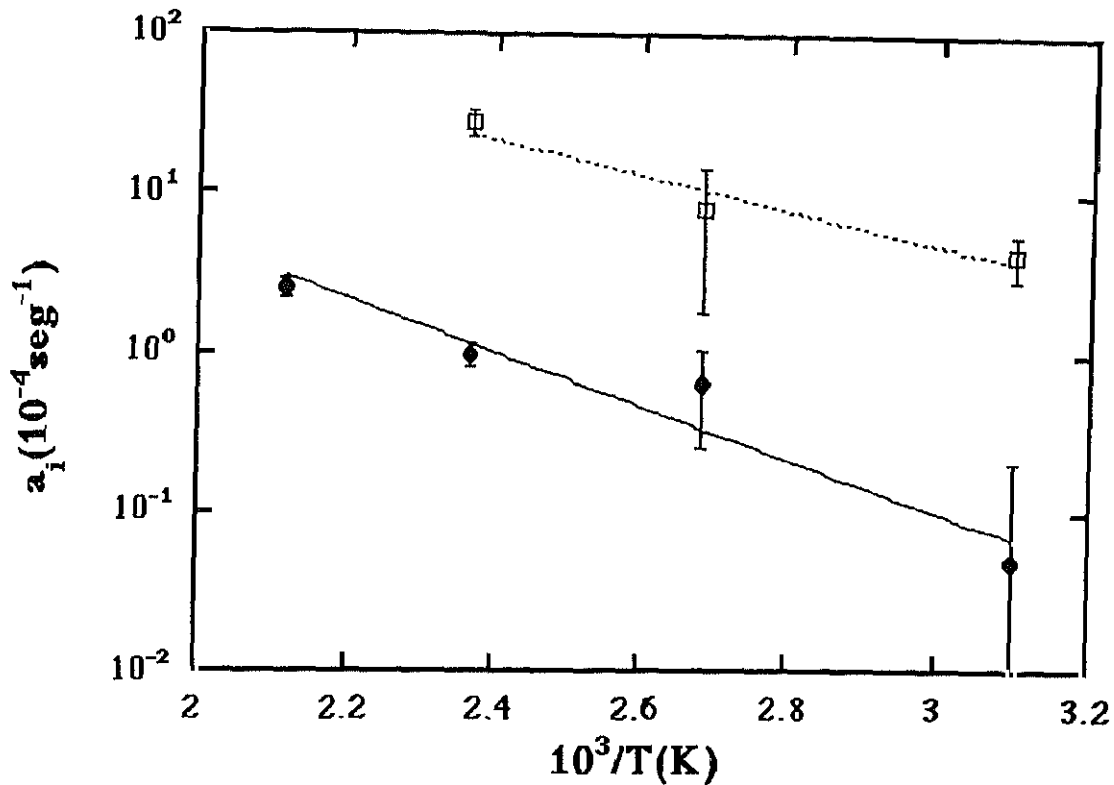


Figura 5.1.18. Resultado de los ajustes realizados para  $a_1$  (círculos) y  $a_2$  (cuadrados). Los ajustes se han hecho con una exponencial tal como la expresión 5.1.14.

Estos resultados nos indican que, básicamente, existen dos clases de trampas para los intersticiales oxígeno. Una de ellas se llena notablemente más rápido que la otra. A 200°C sólo aparece una de las dos componentes debido a que el tiempo mínimo necesario para realizar un espectro de radioluminiscencia es alrededor de 3 minutos y al ir aumentando la temperatura de irradiación las diferentes componentes se saturan más rápidamente de tal forma que a 200 °C una de las componentes ya está saturada antes de realizar el primer espectro. Por encima de 250 °C las dos componentes se encuentran saturadas antes de realizar el primer espectro por lo cual las bandas asociadas a centros F y  $F^+$  no crecen con tiempo de irradiación.

Si asumimos que

$$\frac{1}{\tau_i} \gg \sigma_i \phi \quad (5.1.12)$$

entonces se tiene que

$$a_i \cong \frac{1}{\tau_i} \quad (5.1.13)$$

Por otro lado [144]:

$$\tau_i = K_i \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (5.1.14)$$

**Tabla 5.1.1. Valores encontrados en los ajustes mostrados en las figuras 5.1.15. y 5.1.16.**

T(°C)	A <sub>1</sub> (u.a.)	a <sub>1</sub> (10 <sup>-4</sup> seg <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (u.a.)	a <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> seg <sup>-1</sup> )
50	13 ± 62	0.05 ± 0.16	0.21 ± 0.01	4.3 ± 1.3
100	6 ± 2	0.66 ± 0.40	0.6 ± 0.5	8.3 ± 6.5
150	1.17 ± 0.07	1.0 ± 0.1	0.43 ± 0.03	28 ± 5
200	1.04 ± 0.06	2.6 ± 0.3		

**Tabla 5.1.2. Valores encontrados en los ajustes mostrados en la figura 5.1.17.**

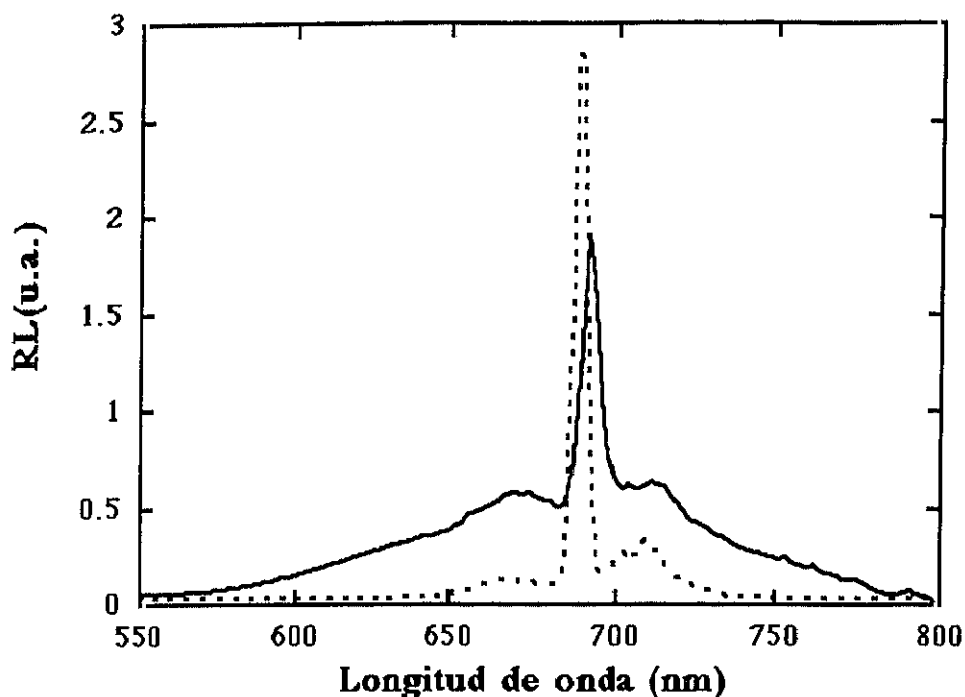
ε <sub>1</sub> (eV)	K <sub>1</sub> <sup>-1</sup> (seg <sup>-1</sup> )	ε <sub>2</sub> (eV)	K <sub>2</sub> <sup>-1</sup> (seg <sup>-1</sup> )
0.32 ± 0.04	0.7 ± 0.4	0.18 ± 0.05	0.4 ± 0.3

En la figura 5.1.18 se ha representado  $a_j$  frente a  $1000/kT$  y del hecho de que la dependencia de  $a_j$  en este gráfico sea lineal indica que la asunción 5.1.12 es correcta. Ambas componentes han sido ajustadas utilizando las expresiones 5.1.13 y 5.1.14. El resultado de tales ajustes se muestra en la tabla 5.1.2. Los valores encontrados para la energía de activación en ambas componentes son en general mayores que los encontrados en el caso de los haluros alcalinos. Por ejemplo en el caso del  $\text{ClNa}$  [144] encontraron valores para las energías de activación entre 0.08 y 0.12 eV. Por otro lado los valores para  $K_j$  en el caso que aquí se expone son bastante similares a los encontrados en el caso del  $\text{ClNa}$ . Para éste último  $K_j$  se encontraba entre 0.2 y 52 segundos y la tabla 5.1.2 se tienen valores de 1.4 y 2.5 segundos.

Vemos pues que el crecimiento con tiempo de irradiación del número de vacantes de oxígeno en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es muy similar al de los haluros alcalinos y se puede explicar muy bien utilizando un modelo existente para las curvas de coloración de estos, siendo ésta la primera vez que se utiliza un modelo para explicar el crecimiento de los centros F en los óxidos. Los ajustes realizados demuestran que los intersticiales oxígeno generados durante la irradiación permanecen estabilizados en diferentes trampas, de lo cuál hasta ahora existía poca evidencia en los óxidos en general. Se han apreciado diferencias cuantitativas importantes en lo que se refiere a las energías de activación entre los haluros alcalinos y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vemos así que la radioluminiscencia es un método extremadamente potente para seguir el crecimiento de los centros F.

#### 5.1 6. Estudio de las bandas asociadas a $\text{Ga}^{3+}$ y $\text{Cr}^{3+}$ .

Al igual que se hizo con las bandas de radioluminiscencia asociadas a centros F y  $\text{F}^+$  también se hizo un estudio sistemático con dosis, tasa de dosis y temperatura de las bandas de radioluminiscencia asociadas a las impurezas observadas es decir  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ .

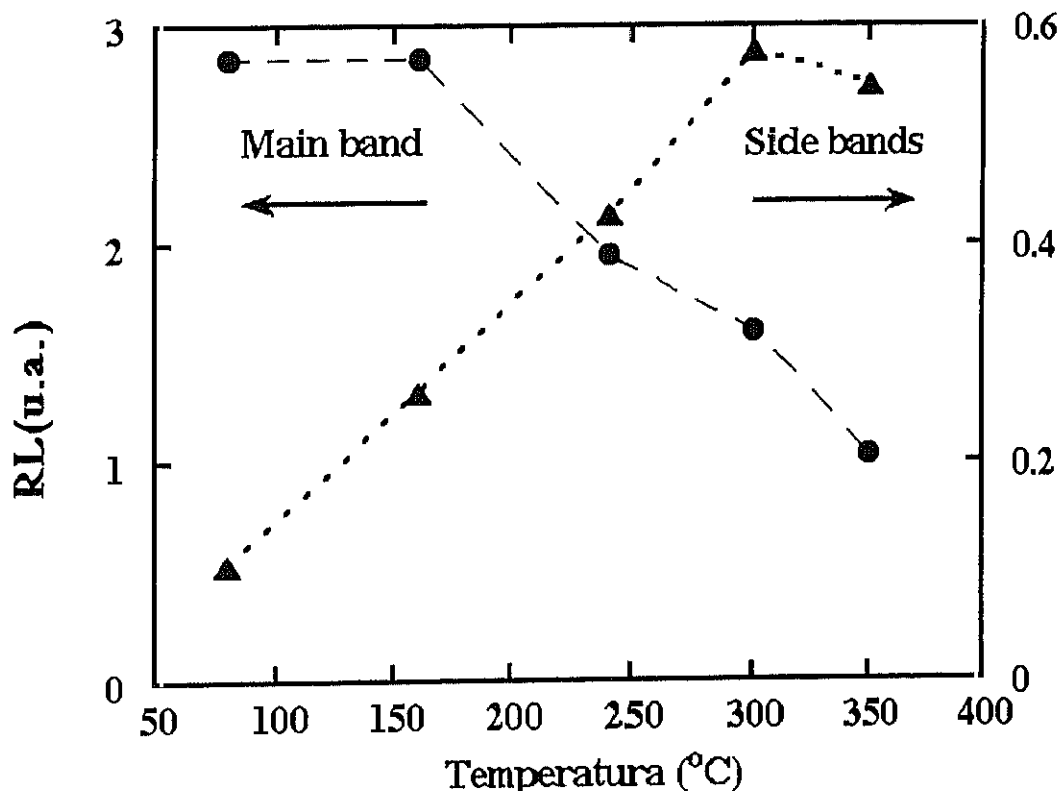


**Figura 5.1.19.** Espectro de radioluminiscencia de zafiro irradiado a 50 (línea discontinua ) y 250 °C (línea continua) donde se puede apreciar tanto la banda principal como las bandas laterales del  $\text{Cr}^{3+}$ .

La banda del  $\text{Cr}^{3+}$  está presente en el material desde el comienzo de las irradiaciones. Con tiempo de irradiación no mostró variación alguna y con tasa de dosis mostró ser simplemente proporcional a ésta. Sin embargo sí dependía fuertemente con la temperatura de irradiación. Esta dependencia consistía en un corrimiento del pico principal hacia mayor longitud de onda junto con bajada del pico y subida de las bandas laterales al aumentar la temperatura. Todo esto se muestra en las figuras 5.1.19 y 5.1.20. No se observó correlación alguna con los centros F y  $\text{F}^+$ .

La banda asociada al Galio sí mostró una clara dependencia con la dosis cuando se irradió con electrones de 1.8 MeV. En la figura 5.1.6 se puede ver como la banda del Galio baja con tiempo de irradiación y como lo hace a todas las temperaturas a las que se irradió excepto a las más altas, concretamente a 250 y 300 °C, temperaturas a las cuáles no se observó crecimiento de las bandas RL asociadas tanto a los centros F como a los  $\text{F}^+$ . Del hecho de que sólo se observe este comportamiento cuando se irradia por encima de la energía umbral para producir desplazamientos de oxígenos se concluye que de

alguna manera guarda una relación con estos. Esto resulta más claro cuando se representa la altura de la banda del  $\text{Ga}^{3+}$  frente a la altura de la de los centros  $\text{F}^+$ , lo que se muestra en la figura 5.1.21 para el caso de la irradiación a  $100^\circ\text{C}$ , donde se puede apreciar que el decrecimiento de la banda del Galio es proporcional al aumento de la banda  $\text{F}^+$ .



**Figura 5.1.20.** Intensidad de las bandas de emisión principal del  $\text{Cr}^{3+}$  (círculos) y de las laterales (triángulos) en función de la temperatura.

Esta relación entre el crecimiento de la banda de  $\text{F}^+$  y la disminución de la del Galio podría deberse a un fenómeno de autoabsorción: se ha visto que durante irradiación y dependiendo de la tasa de dosis, los centros  $\text{F}$  pueden encontrarse como centros  $\text{F}^+$  y dos de las bandas de absorción de los centros  $\text{F}^+$  se encuentran en torno 229 y 256 nm que precisamente es la zona donde se produce la emisión del  $\text{Ga}^{3+}$ . El siguiente cálculo demuestra que la bajada de la emisión debida al Galio no se debe a un fenómeno de autoabsorción:



Supongamos que la muestra de zafiro al ser irradiada emite luz de forma uniforme debido a la presencia de  $\text{Ga}^{3+}$  en su interior . Si la geometría de la muestra es tal que posee una superficie  $S$  y una anchura  $l_0$  perpendicular a la superficie , la intensidad total emitida por la muestra,  $I_0$ , se puede escribir como

$$I_0 = i_0 S l_0 \quad (5.1.15)$$

donde  $i_0$  es la intensidad emitida por unidad de volumen.

La definición de la densidad óptica por cm es

$$OD = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \frac{1}{l} \quad (5.1.16)$$

La emisión luminosa de una rebanada diferencial de muestra de anchura  $dx$  y superficies  $S$  es

$$i = (i_0 S) dx \quad (5.1.17)$$

La autoabsorción debida a la porción de muestra que queda entre la rebanda y el fotomultiplicador responde a la expresión

$$OD = \log\left(\frac{(i_0 S) dx}{I(x)}\right) \frac{1}{(l_0 - x)} \quad (5.1.18)$$

donde  $I(x)$  es la intensidad de luz que sale por una de las superficies de la muestra debida a la emisión de una rebanada de anchura  $dx$  situada a una profundidad de la superficie  $l_0 - x$ . Despejando se obtiene

$$I(x) = \frac{(i_0 S) dx}{10^{OD(l_0 - x)}} \quad (5.1.19)$$

La emisión,  $I$ , debida al volumen total de la muestra y que no es autoabsorbida es

$$I = \int_0^{l_0} \frac{(i_0 S) dx}{10^{OD(l_0 - x)}} \quad (5.1.20)$$

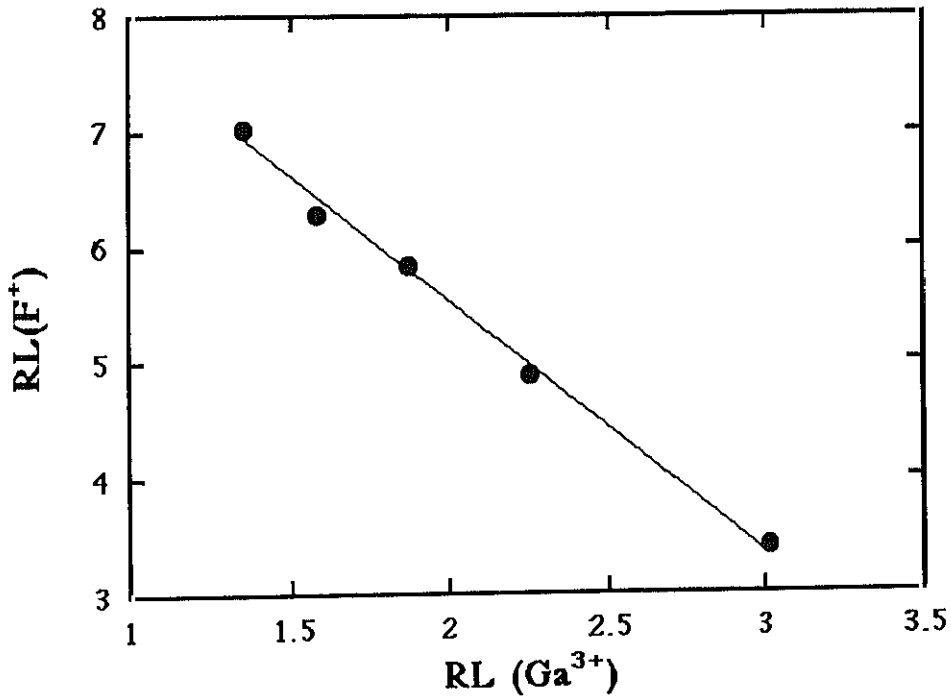
e integrando se llega finalmente a la expresión

$$I = \frac{i_o S}{ODLn10} (1 - \exp(-ODl_o L n10)) \quad (5.1.21)$$

La proporción en tanto por ciento de la intensidad total emitida por la muestra y que no es autoabsorbida viene dada por.

$$\frac{I * 100}{I_o} = 100 * \frac{1 - \exp(-ODl_o L n10)}{ODl_o L n10} \quad (5.1.22)$$

donde  $l_o$  se da en cm.



**Figura 5.1.21.** Altura de la banda de emisión de los centros  $F^+$  frente a la del  $Ga^{3+}$  para el caso de la irradiación a  $100^\circ C$ . Se observa que existe una clara correlación entre la subida de la banda de emisión de los centros  $F^+$  y la bajada de la del  $Ga^{3+}$ .

En 5.2, se verá que el valor de la densidad óptica por cm debida a la creación de centros  $F$  se encuentra en las muestras irradiadas en las condiciones de temperatura, dosis y tasa de dosis iguales a las que aquí se muestran por debajo o alrededor de 1.

El factor de oscilación de los centros  $F^+$  es aproximadamente la mitad que el de los centros  $F$  [103]. Por lo tanto, si suponemos que en el peor de los casos todos los centros  $F$  presentes en el material se encuentran por efecto de la radiación como  $F^+$  el valor de  $OD$  por  $cm$  será 0.5. Sustituyendo este valor para  $OD$  y 0.1  $cm$  para  $l_0$  en 5.1.22 se obtiene un resultado de 94% lo que quiere decir que la autoabsorción es menor que un 6%. En la figura 5.1.21 se aprecia que el cambio producido en la intensidad de la emisión asociada al Galio es mayor que un 50%.

Una vez que la posibilidad de autoabsorción ha sido descartada, la bajada de la banda puede ser o bien debida a un proceso electrónico, en el que participan electrones atrapados en las vacantes o bien a un proceso iónico en el cuál el intersticial oxígeno, producto del desplazamiento del ión, está involucrado. En 5.2 se mostrará un experimento que sirvió precisamente para averiguar el tipo de proceso al que se debía la correlación existente entre las dos bandas.

En definitiva se ha visto que de las dos bandas de radioluminiscencia asociadas a impurezas sólo la correspondiente al  $Ga^{3+}$  presenta una clara correlación con la producción de vacantes de oxígeno y además dicha correlación no se debe un fenómeno de autoabsorción

#### **5.1.7. Conclusiones.**

La radioluminiscencia ha demostrado ser un método extremadamente potente para el estudio de los procesos tanto electrónicos como de desplazamiento durante irradiación.

Se ha hecho un estudio sistemático de la dependencia con dosis, tasa de dosis y temperatura de la radioluminiscencia asociada a centros  $F$  y  $F^+$  y a las impurezas  $Ga^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ .

Se ha demostrado que los centros  $F^+$  que se observan por radioluminiscencia son centros  $F$  ionizados por efecto de la radiación, dándose un modelo que explica de forma satisfactoria los datos experimentales.

Los resultados obtenidos indican que no se producen vacantes doblemente ionizadas durante irradiación (centros  $F^{++}$ ).

El crecimiento con tiempo de irradiación del número de vacantes de oxígeno parece ser muy semejante a las curvas de coloración en los haluros alcalinos.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION.

Existe una clara correlación entre el creación durante irradiación de centros F y la bajada de la emisión asociada al Galio. Se ha demostrado que esta bajada no se debe a un proceso de autoabsorción sino que más bien se debe a procesos de intercambio de carga entre centros F y Galio o a algún tipo de "quenching" producido por la producción de pares vacante-intersticial de oxígeno.

No se ha observado ningun tipo de variación con tiempo de irradiación de la emisión asociada al  $\text{Cr}^{3+}$ .

## 5.2. ESTUDIO DE LA ABSORCION OPTICA PRODUCIDA EN ZAFIRO IRRADIADO SIN CAMPO ELECTRICO APLICADO.

### 5.2.1. Introducción.

Una vez realizado el estudio de la *radioluminiscencia* del zafiro en función de la temperatura, dosis y tasa de dosis en 5.1, se hizo un estudio similar con la *absorción óptica* en el rango ultravioleta, de esta forma complementando el estudio previo del daño por radiación producido en zafiro irradiado sin campo eléctrico.

Las medidas de absorción óptica que se muestran en este apartado se han realizado en la línea del acelerador, utilizando el sistema que se describe con detalle en el capítulo 4. Esto significa que la muestra una vez montada en la cámara experimental no se ha movido, siendo sometida a diferentes calentamientos e irradiaciones. Esta forma de realizar las medidas tiene la ventaja de que los cambios que se observen en la absorción óptica después de que la muestra ha sido sometida a cualquier tipo de proceso, se puede tener la seguridad de que no se deben a diferencias en el remontaje de la muestra.

Primeramente se irradiaron muestras de zafiro a diferentes temperaturas para estudiar las diferencias en el daño producido en el material en función de la temperatura de irradiación. Este daño se evaluó en términos de eficiencia en la producción de defectos. La segunda parte del estudio se centró en los procesos de aniquilación observados en una muestra irradiada a 50 °C y luego calentada hasta 410 °C.

Por medio de los resultados de absorción óptica se va a poder evaluar cuantitativamente, por medio de la fórmula de Smakula [146], las vacantes de oxígeno producidas. También se podrá saber en realidad cuántas vacantes de oxígeno se encuentran sin irradiación como centros F y cuántas como F<sup>+</sup>. Finalmente pueden existir defectos en el material que no dan lugar a procesos de radioluminiscencia pero que sí tienen asociadas bandas de absorción óptica.

Utilizando los resultados obtenidos en 5.1 con los obtenidos aquí se tendrá una base suficiente para realizar un estudio más complejo del efecto de la aplicación de un campo eléctrico durante irradiación, lo cuál se abordará en 5.3.

### 5.2.2. Procedimiento experimental.

Seis muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  se irradiaron con electrones de 1.8 MeV con un haz de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 50, 100, 150, 200, 250 y 300 °C durante 4 horas en la cámara descrita en 4.2. Las muestras eran irradiadas en uno de los bordes de  $2 \times 5 \text{ mm}^2$ . Antes de comenzar la irradiación y una vez las muestras habían sido montadas en la cámara se tomaba un espectro de absorción, a través de la ventana de  $2 \times 1 \text{ mm}^2$  situada a 1 mm del borde en que las muestras eran irradiadas, sirviendo éste como referencia para posteriores medidas. La forma en que se realizaron tales medidas se describe con mayor detalle en 4.3. Una vez terminada la irradiación se realizaba otro espectro de absorción óptica. Durante irradiación se realizaron también medidas de radioluminiscencia.

Además de las medidas de absorción óptica en la línea del acelerador se hicieron similares medidas en un espectrómetro Perkin Elmer 350. Antes de colocar la muestra en la cámara de irradiación se realizaba un espectro de absorción óptica, usado como cero para las medidas que se realizaran después de irradiar en el Perkin Elmer, utilizando para ello una máscara de  $2 \times 1 \text{ mm}^2$  que se colocaba a un milímetro del borde donde la muestra iba a ser irradiada. Una vez que la muestra había sido irradiada y había sido sacada de la cámara experimental se realizaba un segundo espectro de absorción en el Perkin Elmer procurando que las condiciones en que se realizaba esta segunda medida fueran lo más similares posibles a aquellas en que se realizó la primera. En general los espectros de absorción obtenidos en la línea y en el Perkin Elmer son prácticamente idénticos, lo que sirvió para dar confianza en los resultados obtenidos. La sensibilidad alrededor de 200 nm del espectrofotómetro montado en la línea es peor que la del Perkin Elmer por lo que, en general, se han utilizado los resultados obtenidos en este último. Además, debido a que la absorción óptica no presentó variación significativa en la zona del visible, sólomente y para mayor detalle se dan los espectros de absorción en la zona del ultravioleta.

Por último, una muestra fue irradiada a 50 °C y con un haz de  $2 \mu\text{A cm}^{-2}$  durante 4 horas de la misma forma que las muestras anteriores. Al terminar la irradiación se realizó un espectro de absorción en la línea y después de esto se calentó a un ritmo de 15°/min hasta llegar a 410 °C y mientras se hacía esto se midió la absorción óptica en 205 nm. Terminado el calentamiento se dejó enfriar la muestra hasta que se encontraba a 50 °C momento en el cuál se tomó un segundo espectro de absorción. Después de esto se irradió durante media hora. Durante irradiación se realizaron medidas de radioluminiscencia. Al terminar esta media hora de irradiación se realizó un tercer espectro de absorción óptica. En este caso los espectros de absorción que se muestran son, por necesidad, los tomados en la línea del acelerador.

### 5.2.3. Resultados.

#### 5.2.3.1. Absorción óptica en función de la temperatura de irradiación.

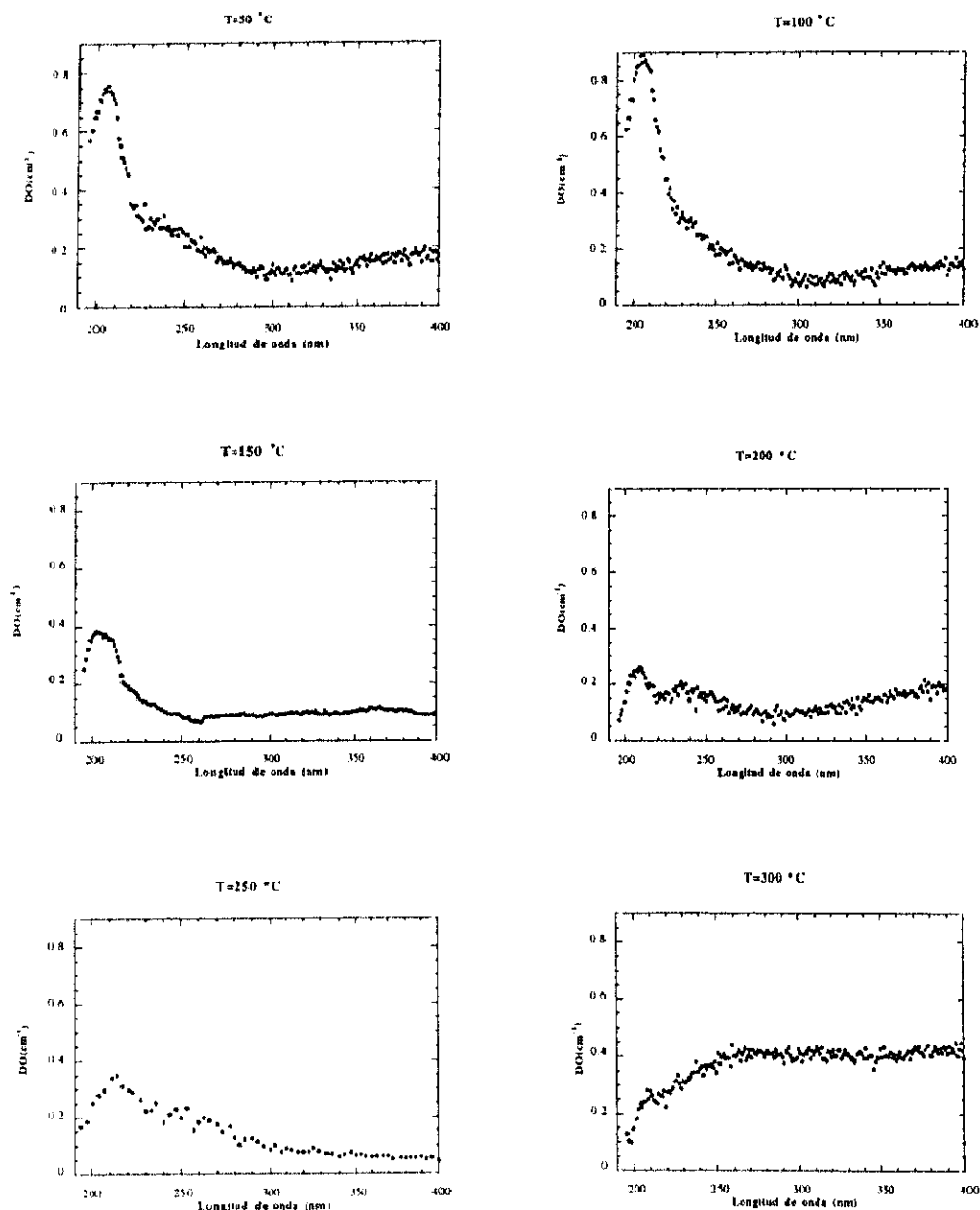


Figura 5.2.1 Espectros de absorción en el rango ultravioleta de seis muestras de zafiro irradiadas a diferentes temperaturas durante 4 horas con un haz de  $1\mu\text{A cm}^{-2}$ . Se observa una banda asociada a centros F alrededor de 205 nm.

En la figura 5.2.1 se muestran los espectros de absorción obtenidos para las seis muestras de zafiro irradiadas a 50, 100, 150, 200, 250 y 300 °C respectivamente. Hasta 250 °C se puede apreciar claramente una banda alrededor de 205 nm y algo de absorción para longitudes de onda mayores, aunque es difícil observar estructura alguna. Para longitudes de onda mayores que 400 nm en ningún caso se observó banda alguna razón por la cual no se ha representado. En las tablas 3.2 y 3.3 se muestran toda una serie de características de bandas encontradas en la literatura. En estas tablas se muestran la posición del pico, anchura de la banda a mitad de altura y defecto responsable. Se han puesto bandas asociadas a impurezas presentes en el material [99]. En la última columna se han puesto las referencias correspondientes.

La banda alrededor de 205 nm está asociada a centros F. Para comprobar esto se realizó un ajuste de esta banda por medio de una gaussiana utilizando los datos obtenidos en el caso de irradiación a 100 °C. El resultado de tal ajuste se muestra en la figura 5.2.2, obteniéndose una gaussiana centrada en 6.05 eV y de anchura a mitad del máximo (FWHM) de 0.54 eV lo cuál coincide con los datos de los autores a los que se hace referencia en la tabla 3.2. donde vemos que la posición del pico oscila entre 6 y 6.1 eV y la anchura a mitad de altura oscila entre 0.3 y 0.8 eV según los autores y la orientación de la muestra. La altura del pico es de  $0.64 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizando la fórmula de Smakula y asumiendo un valor del factor de oscilación de aproximadamente 1[147] fue posible calcular la densidad de centros F obteniéndose un valor de  $7 \times 10^{15}$  centros F por  $\text{cm}^3$ .

Resulta difícil asociar la absorción óptica que aparece a la derecha de la banda asociada a centros F a algún tipo de defecto. Vemos en la tabla 5.2.1 que entre 200 y 500 nm se pueden encontrar numerosas bandas asociadas a diferentes defectos, sin embargo sí que parece que pueda haber una banda alrededor de 400 nm asociada a centros V y caracterizada por ser relativamente ancha. En cuanto a las bandas asociadas a centros  $F^+$ , existe algo de absorción alrededor de 250 y 229 nm, posición de bandas asociadas a centros  $F^+$ , pero no se aprecia estructura alguna por lo que si existen, debe de haber muy pocos en comparación con el número existente de centros F. En cualquier caso, se debe tener en cuenta que incluso la banda más prominente que se observa, es decir la de los centros F, corresponde a un número de defectos de sólo  $7 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ .

En la figura 5.2.3. se ha representado la altura de la banda asociada a los centros F en función de la temperatura de irradiación. Se observan claramente dos escalones: el primero entre 100 y 150 °C, y el segundo entre 250 y 300 °C. En el primer escalón se pasa de una densidad óptica por centímetro de 0.8 a 0.3 y en el segundo escalón se va a cero (obsérvese que en el caso de 300 °C se ha tomado como valor de la altura de la



banda cero, ya que ocurre una subida del fondo del espectro y es muy difícil saber la altura exacta de la banda).

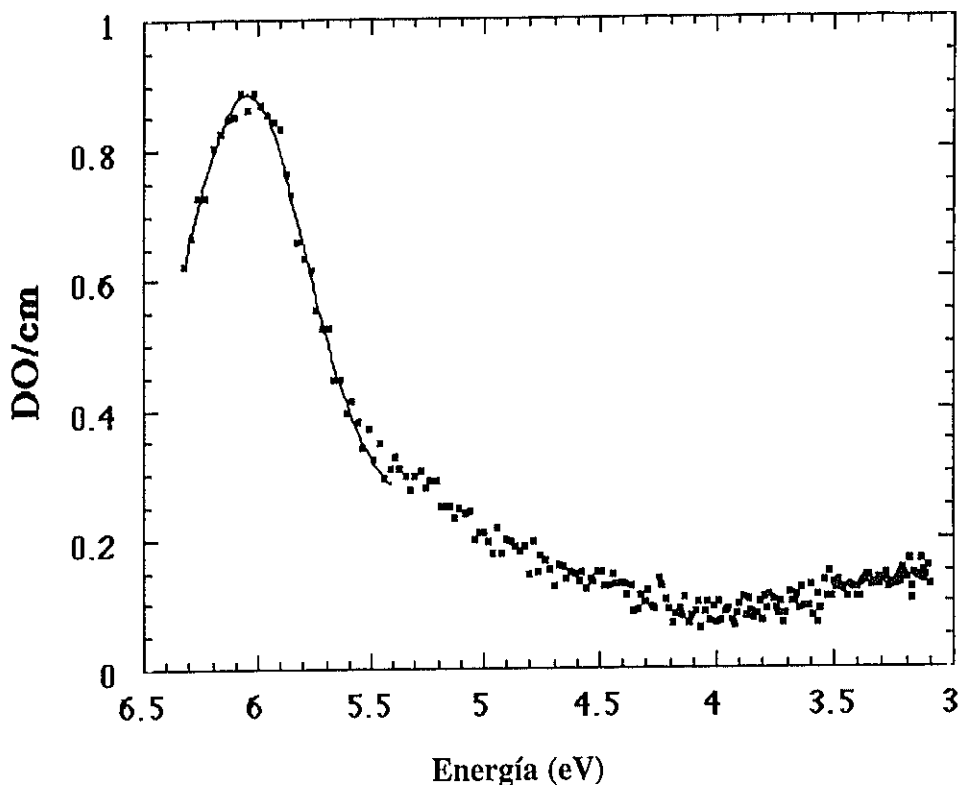


Figura 5.2.2 Ajuste por mínimos cuadrados de la banda asociada a centros F.

Resulta interesante interpretar la dependencia del número de centros F con la temperatura de irradiación, en términos de la *eficiencia en la producción de centros F*, donde definimos tal eficiencia como el cociente entre el número de total de electrones que llegan a la muestra por cm² y el número de centros F por cm³.

Teniendo en cuenta que la muestra fue irradiada durante 4 horas con un haz de  $1\mu\text{A cm}^{-2}$ , el número total de electrones que incide en la muestra por cm² es:

$$N_e = \frac{It}{q_e} = \frac{3600 \times 4 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-19}} = 9 \times 10^{16}$$

y por lo tanto la eficiencia viene a ser

$$Ef(\%) = \frac{N_F}{N_e} \times 100 \Rightarrow Ef(\%) = \frac{7 \times 10^{15}}{9 \times 10^{16}} \times 100 = 7.7\%$$

Tabla 5.2.1. Valores encontrados en el ajuste correspondiente a la figura 5.2.2.

Posición (eV)	FWHM (eV)	Altura (DO/cm)
$6.05 \pm 0.01$	$0.54 \pm 0.02$	$0.641 \pm 0.006$

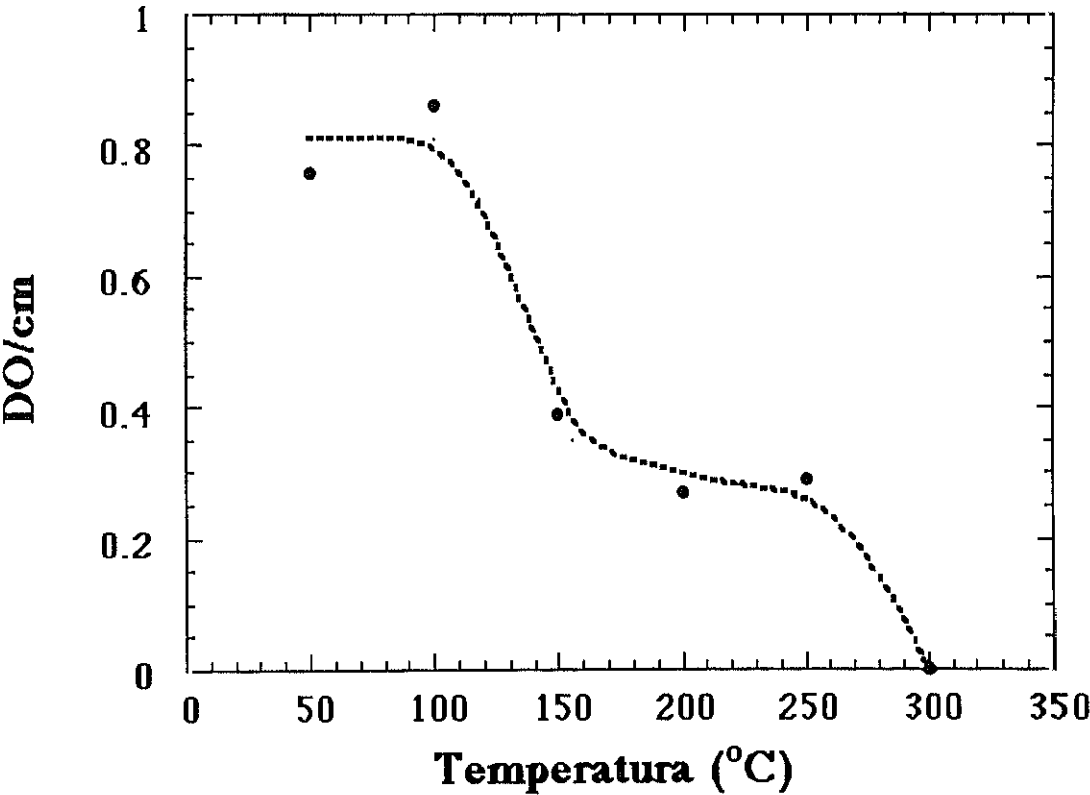
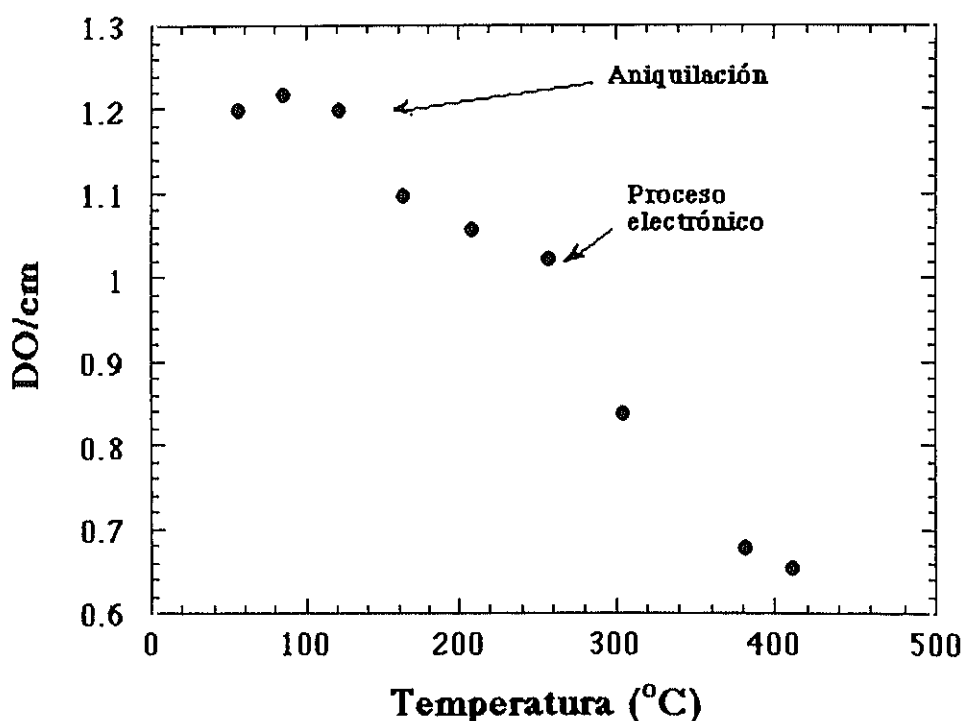


Figura 5.2.3. Densidad óptica en 205 nm en función de la temperatura de irradiación. Refleja la eficiencia en la producción de centros F.

Este resultado nos viene a decir que de cada 100 electrones que llegan a la muestra aproximadamente 8 producen una vacante de oxígeno estable cuando el material es irradiado a 100 °C. La figura 5.2.3. nos indica que esta eficacia baja notablemente cuando la muestra es irradiada a una temperatura por encima de 150 °C y que a 300 °C la eficacia del proceso es, dentro de los límites experimentales, prácticamente cero.

### 5.2.3.2. Aniquilación de centros F.

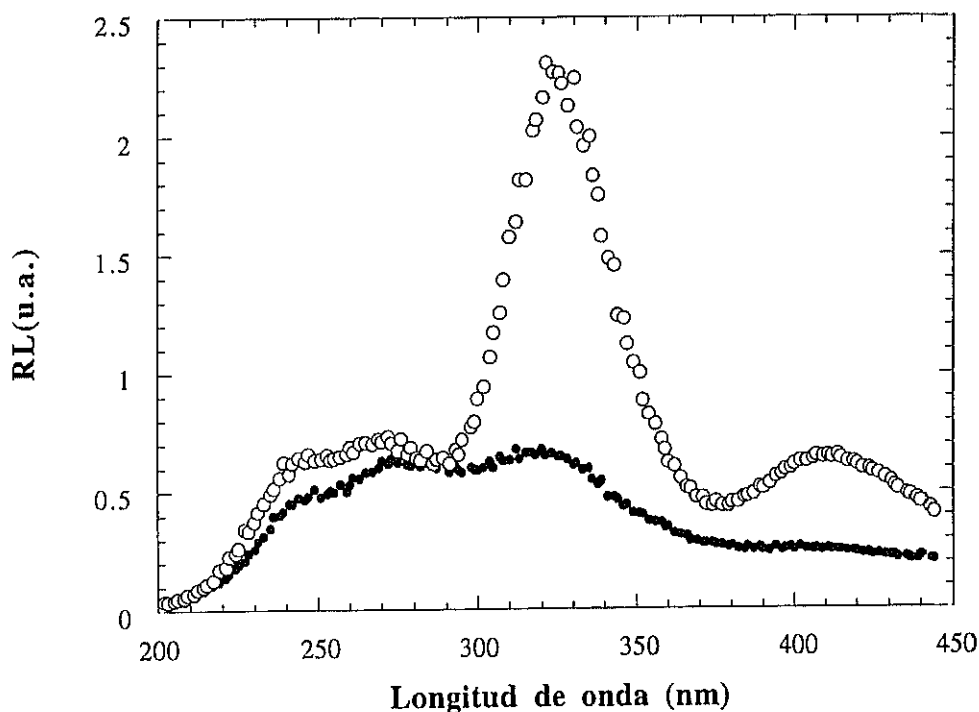
En la figura 5.2.4 se muestra la absorción óptica en 205 nm medida en la línea del acelerador durante el calentamiento de una muestra después de haber sido irradiada durante 4 horas a 50 °C con un haz de  $2\mu\text{A cm}^{-2}$ . Se observan claramente dos escalones muy similares a los que aparecen en el caso de la eficiencia en la producción de centros F con la temperatura de irradiación y que se muestran en la figura 5.2.3. Sin embargo cuantitativamente hay diferencias importantes: mientras que en el caso de la eficiencia en el primer escalón hay una bajada desde 0.8 a 0.3, es decir más de un 50%, en el caso del calentamiento de la muestra la bajada correspondiente es desde 1.2 hasta 1, esto es, sólo



**Figura 5.2.4.** Densidad óptica medida durante el calentamiento de una muestra irradiada a 50°C. Se observan dos escalones claramente, aunque sólo el primero corresponde a un proceso de aniquilación.

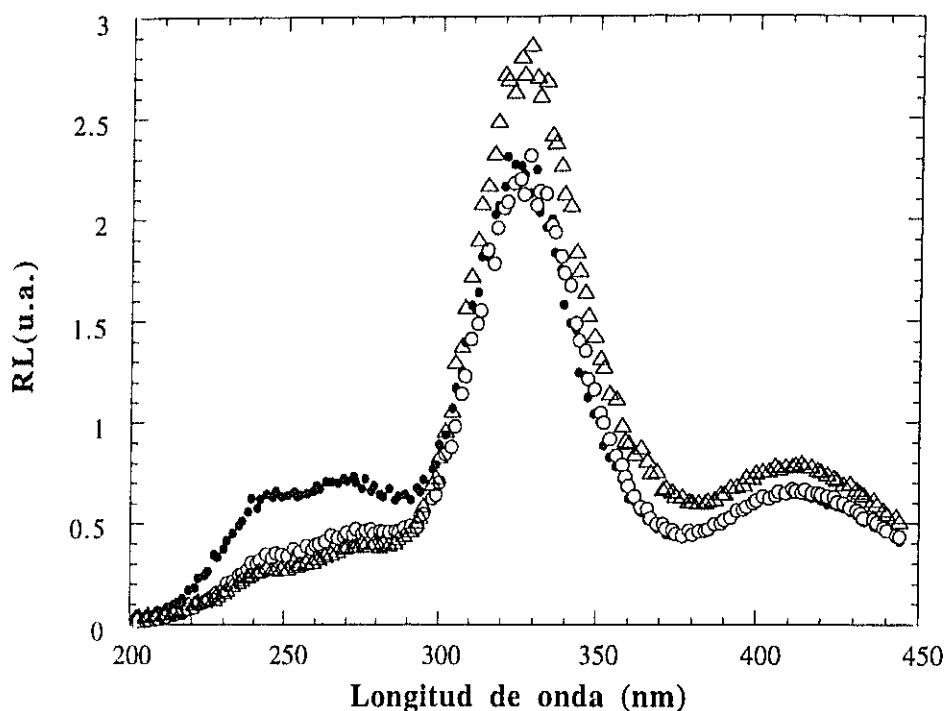
un 20%. En el segundo escalón la eficiencia baja desde 0.3 hasta 0, mientras que en el caso del calentamiento es desde 1 hasta 0.85 a 300 °C y hasta 0.65 a 410 °C.

Esta muestra después de ser calentada hasta 410 °C, fue irradiada de nuevo con un haz de  $2\mu\text{A cm}^{-2}$  a una temperatura de 50 °C durante media hora. En la figura 5.2.5 se muestra el espectro de radioluminiscencia en el momento de comenzar la primera irradiación y en el momento de comenzar la segunda tras el calentamiento. En 5.1 ya se dijo a qué defectos correspondían cada una de las bandas que aparecen en las figuras 5.2.5. y 5.2.6. Resulta obvio, observando la figura 5.2.5., y comparando los dos espectros, que no todos los centros F han sido aniquilados en el calentamiento



**Figura 5.2.5.** Espectros de radioluminiscencia de una muestra después de haber sido irradiada por primera vez durante 1 minuto (puntos negros) y después de haber sufrido un calentamiento hasta 410°C (círculos vacíos). Se aprecia que el espectro de radioluminiscencia no se recupera después del calentamiento.

(recuérdese que en 5.1 se vio que la banda asociada a centros  $F^+$  en radioluminiscencia se debe en realidad a centros  $F$  ionizados) tal como indican los resultados en la figura 5.2.4.

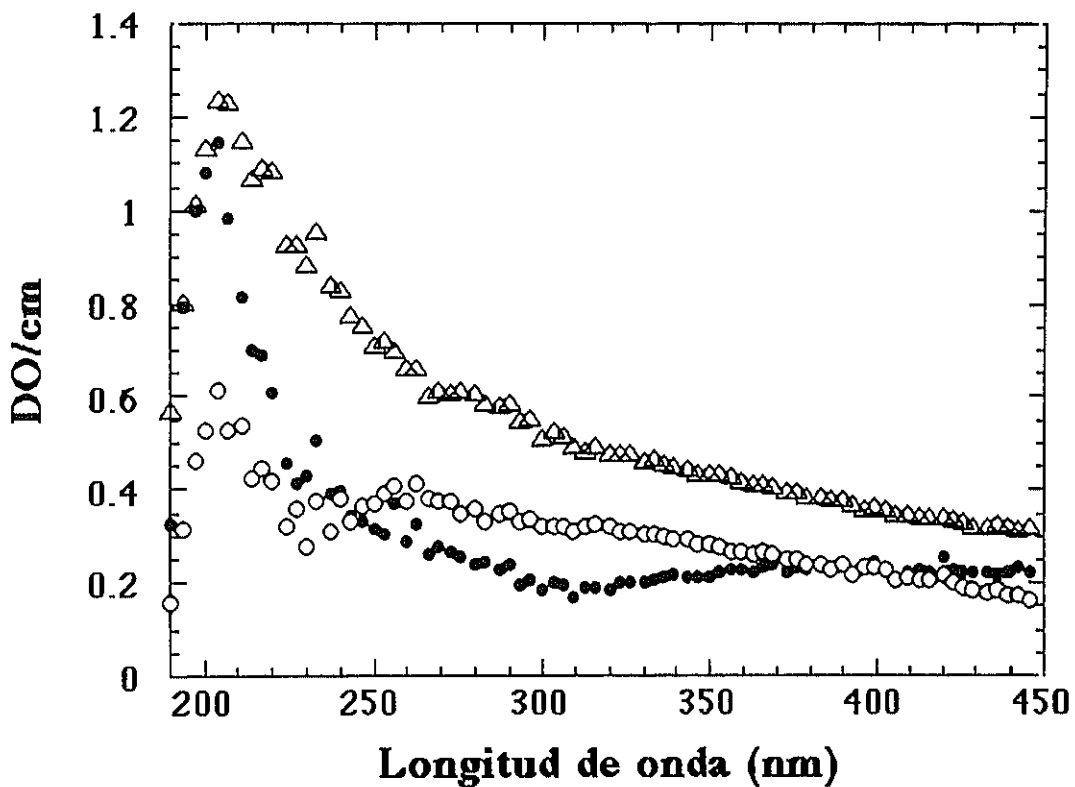


**Figura 5.2.6.** Espectros de radioluminiscencia de una muestra después de ser irradiada durante 4 horas a 50 °C con un haz de  $2\mu\text{A cm}^{-2}$  (triángulos), después de ser calentada hasta 410 °C (puntos negros), y después de ser reirradiada durante media hora a 50 °C y  $2\mu\text{A cm}^{-2}$  (círculos vacíos). Se puede observar que después del calentamiento las bandas asociadas a centros  $F$  y  $F^+$  han bajado sólo un 20%.

En la figura 5.2.6 se muestran tres espectros de radioluminiscencia juntos para facilitar las comparaciones entre ellos. Estos corresponden al tomado justo antes de terminar la primera irradiación de cuatro horas, al tomado justo al comenzar la segunda irradiación de media hora después de realizar el calentamiento de la muestra y el tomado justo antes de terminar la segunda irradiación de media hora. Lo que observamos en estos espectros es que después del calentamiento, las bandas asociadas a centros  $F$  y  $F^+$  han bajado aproximadamente un 20%, lo cuál no está en acuerdo con la bajada de aproximadamente

un 50% observada durante el calentamiento en la absorción óptica en 205 nm y mostrada en la figura 5.2.4.

En la figura 5.2.7 se muestran los espectros de absorción óptica realizados en la línea del acelerador correspondientes al tomado a la mañana siguiente de realizar la primera irradiación, el tomado inmediatamente después del calentamiento y el tomado inmediatamente después de realizar la segunda irradiación. Se observa que tras el calentamiento la absorción óptica en 205 nm baja a un valor alrededor de 0.6 similar al correspondiente a 410 °C, en la figura 5.2.4, como era de esperar. Sin embargo, después de realizar la segunda irradiación de tan sólo media hora, no sólo la banda de los centros F alcanza el valor que tenía después de la primera irradiación de cuatro horas sino que se observa un aumento generalizado de la absorción hasta 450 nm.



**Figura 5.2.7.** Espectros de absorción realizados consecutivamente en la línea del acelerador después de una irradiación de 4 horas (puntos negros), después de haber sido calentada la muestra hasta 410 °C (círculos) y después de ser reirradiada durante media hora (triángulos).

También se observa en las figura 5.2.5 y 5.2.6 que la radioluminiscencia asociada al Galio, y que como se mostró en 5.1 baja con tiempo de irradiación, después del calentamiento recupera su valor original, para que después de la media hora correspondiente a la segunda irradiación recupere el valor con el que terminó después de la primera irradiación

#### 5.2.4. Discusión.

El resultado más notable al irradiar zafiro con electrones es la creación de vacantes de oxígeno con dos electrones atrapados, es decir, centros F. No se observa una producción de centros  $F^+$  comparable a la de centros F, lo cuál coincide con los resultados en radioluminiscencia mostrados en 5.1., donde veíamos que la radioluminiscencia asociada a los centros  $F^+$  se debía en realidad a centros F ionizados por efecto de la radiación.

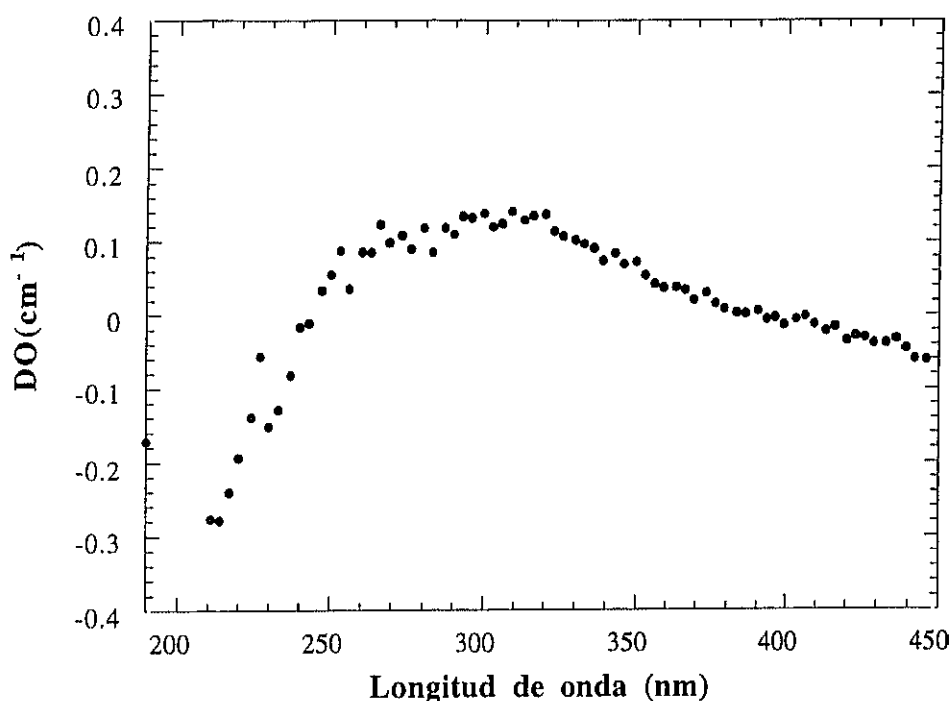
Se ha observado una banda ancha alrededor de 450 nm que probablemente se debe a centros V, lo que nos indica que se han producido también vacantes de aluminio. Sin embargo la banda correspondiente a los centros V es bastante menor que la asociada a los centros F. Esta banda no se observa en todas las irradiaciones, debido probablemente a que entre 200 y 500 nm se encuentran numerosas bandas asociadas a impurezas presentes en el material (ver tablas 3.1 y 3.3). Se ha observado en esta zona alteraciones al calentar o al irradiar por lo que resulta difícil extraer conclusiones de las variaciones en absorción en esta zona.

No se han observado bandas asociadas a centros tipo  $F_2$ , por lo que no es probable que se hayan producido fenómenos de agregación de vacantes de oxígeno. Esto coincide con los resultados obtenidos por otros autores [42,102], los cuáles no observaban agregación de vacantes de oxígeno al irradiar con electrones aunque sí se los observaban en el caso de irradiaciones con neutrones o iones. Tampoco se aprecian bandas debidas a extinción Mie asociadas a coloides de aluminio.

También hay acuerdo entre la dependencia con temperatura de irradiación de la absorción óptica debida a la producción de centros F y la que se encontró en 5.1 para la radioluminiscencia. Efectivamente, en 5.1 se vio que el crecimiento con tiempo de las bandas de radioluminiscencia asociadas a centros F y  $F^+$  coincidía muy bien con la existencia de dos tipos de trampas, donde los intersticiales oxígeno producidos durante irradiación quedaban estabilizados. Se vio que no era posible la estabilización del oxígeno

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION.

en una de estas trampas a temperaturas por encima de 150 °C, y que en la trampa restante no era posible la estabilización por encima de 300 °C. Esto coincide con los resultados mostrados en las figuras 5.2.1 y 5.2.3 donde se puede apreciar la existencia de dos escalones uno a partir de 150 °C y otro a partir de 250 °C.

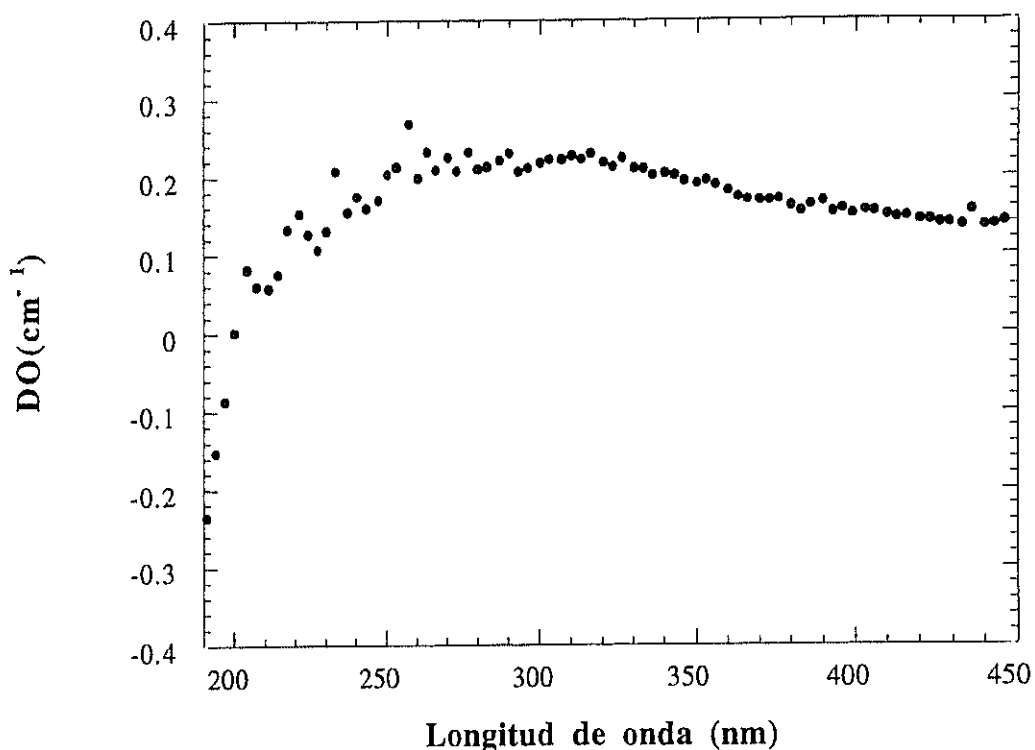


**Figura 5.2.8** Diferencia de espectros de absorción después del calentamiento hasta 410 °C menos el espectro después de irradiar.

Existe cierto desacuerdo entre la eficiencia para producir centros F con temperatura de irradiación, y los escalones de aniquilación de centros F que se muestran en la figura 5.2.4. Ahí se señala solamente como un escalón de aniquilación el primero mientras que el segundo se señala como un efecto electrónico. Que esto es así resulta claro al observar los resultados en las figuras de 5.2.5. a 5.2.7. Al terminar el calentamiento, la absorción óptica, como se puede apreciar en 5.2.4 y 5.2.7 pasa de ser 1.2 a ser 0.6. Es decir, que se produce una bajada de un 50 %. Sin embargo nada más comenzar la segunda irradiación la radioluminiscencia, como se ve en 5.2.6, sólo ha disminuido un 20%. Además al terminar la segunda irradiación de sólo media hora la absorción óptica en 205 nm se ha recuperado totalmente como se muestra en 5.2.7. En la figura 5.2.9 se muestra cuál es el efecto en el espectro de absorción cuando una muestra



que no ha sido irradiada se calienta hasta 410 °C y en la figura 5.2.8 se muestra la diferencia del espectro de absorción óptica después de calentar la muestra menos el obtenido de irradiar por primera vez. Vemos que los resultados en las figuras 5.2.8 y 5.2.9 son realmente muy semejantes e incluso son semejantes al espectro de absorción obtenido para la muestra irradiada a 300°C y que se muestra en la figura 5.2.1.



**Figura 5.2.9.** Absorción óptica producida tras calentar una muestra hasta 410 °C.

Con todos los datos comentados en el párrafo anterior es posible dar una explicación a las diferencias encontradas entre los escalones de aniquilación, la eficiencia en la producción de centros F con la temperatura de irradiación y la absorción óptica y la radioluminiscencia después de realizar un calentamiento. En realidad, de los dos escalones que se muestran en la figura 5.2.4 sólo el primero corresponde a un escalón de aniquilación de centros F. Este escalón representa una disminución en la cantidad de centros F de un 20% que coincide con lo observado por radioluminiscencia. El segundo escalón se debe a la bajada que se produce desde 200 nm hasta longitudes de onda más

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION.

cortas acompañada por una subida alrededor de 300 nm. Esto tiene como resultado una bajada en la zona alrededor de 205 nm, y por eso aparentemente baja la banda de absorción asociada a los centros F. Esta bajada en el ultravioleta y subida alrededor de 300 nm debe estar relacionada con procesos electrónicos inducidos térmicamente y por acción de la radiación ionizante.

Vemos así que la primera bajada con temperatura en forma de escalón en la eficiencia, tal como se muestra en la figura 5.2.3, puede corresponder con la temperatura a la cual una trampa para intersticiales oxígeno viene a ser inestable. Sin embargo éste no es el caso para el segundo escalón. El efecto de la temperatura en éste caso debe estar relacionado con aspectos dinámicos del proceso. Quizá la movilidad del oxígeno intersticial es tan alta que la velocidad con que son generados pares vacante intersticial es demasiado pequeña comparada con la velocidad a la que se recombinan. Quizá cambios de estados de carga que ocurren por encima de 250 °C inhiben ciertos procesos necesarios para la estabilización del intersticial oxígeno. En cualquier caso, cualquiera de estas explicaciones son tan sólo especulaciones.

En cuanto a la banda de radioluminiscencia asociada al  $\text{Ga}^{3+}$  podemos concluir que los cambios de intensidad que se producen con tiempo de irradiación se deben a procesos puramente electrónicos. Esto se puede apreciar en la figura 5.2.6. donde vemos que tras un calentamiento la banda del Galio recupera su altura inicial pero después de media hora de irradiación vuelve a bajar al nivel donde se encontraba después de la primera irradiación de cuatro horas. Esto nos indica que debido al calentamiento se produce una liberación de carga que tiene como consecuencia el cambio de valencia del Galio. Tras media hora de irradiación a 50 °C el Galio recupera el estado de carga inicial debido a procesos de ionización inducidos por la radiación.

Ha sido posible obtener todos estos resultados gracias a que las medidas han sido realizadas en la línea del acelerador, de tal forma que la muestra ha sido sometida a diferentes irradiaciones y calentamientos y *todas las medidas han sido hechas sin que la muestra haya sido movida una vez montada en la cámara experimental*. Este hecho le confiere una gran potencia a la técnica experimental utilizada.

### 5.2.5. Conclusiones.

La irradiación de zafiro con electrones de 1.8 MeV a diferentes temperaturas tiene como efecto más notable la *producción de centros F más bien que centros  $F^+$* .

No se han observado centros tipo F<sub>2</sub> , ni bandas de extinción Mie asociadas a coloides de aluminio de lo que se deduce que *no se producen fenómenos de agregación de vacantes de oxígeno.*

*La dependencia con la temperatura de irradiación de la altura de la banda de absorción óptica asociada a los centros F presenta claramente dos escalones* en acuerdo con los resultados obtenidos en radioluminiscencia.

Al someter a una muestra irradiada a 50 °C a un calentamiento hasta 410 °C se observan dos escalones en la bajada con temperatura de la banda de absorción de los centros F. *El primer escalón corresponde a un proceso de aniquilación de centros F mientras que el segundo refleja procesos electrónicos activados térmicamente.*

### 5.3. EFECTO DE LA APLICACION DE UN CAMPO ELECTRICO DURANTE IRRADIACION EN LAS VACANTES DE OXIGENO.

#### 5.3.1. Introducción.

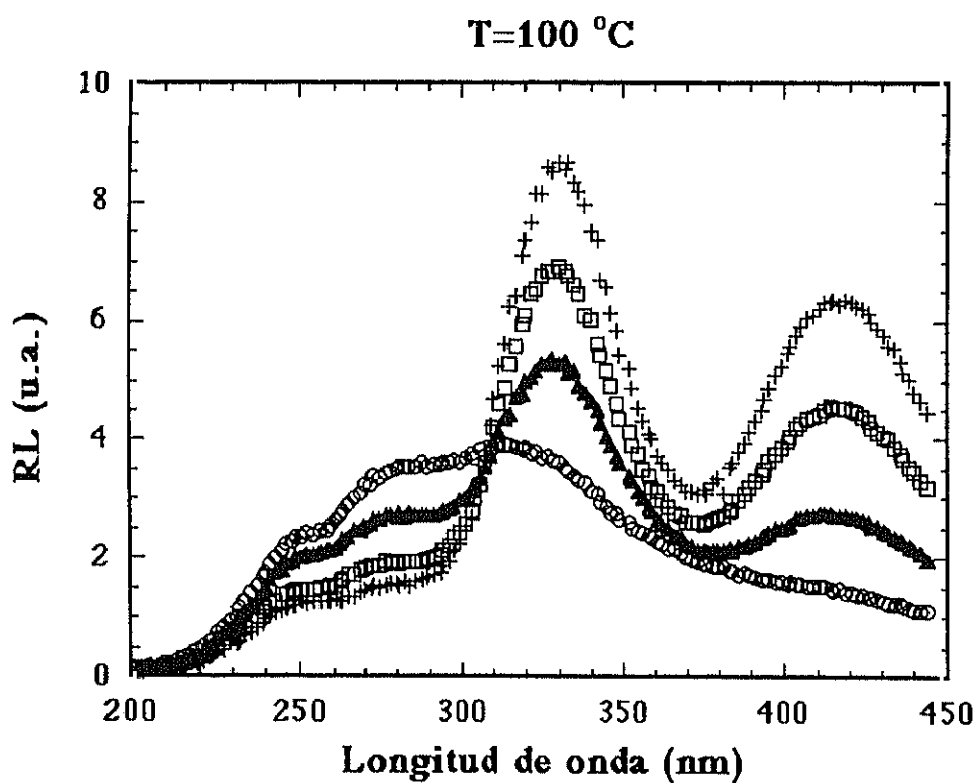
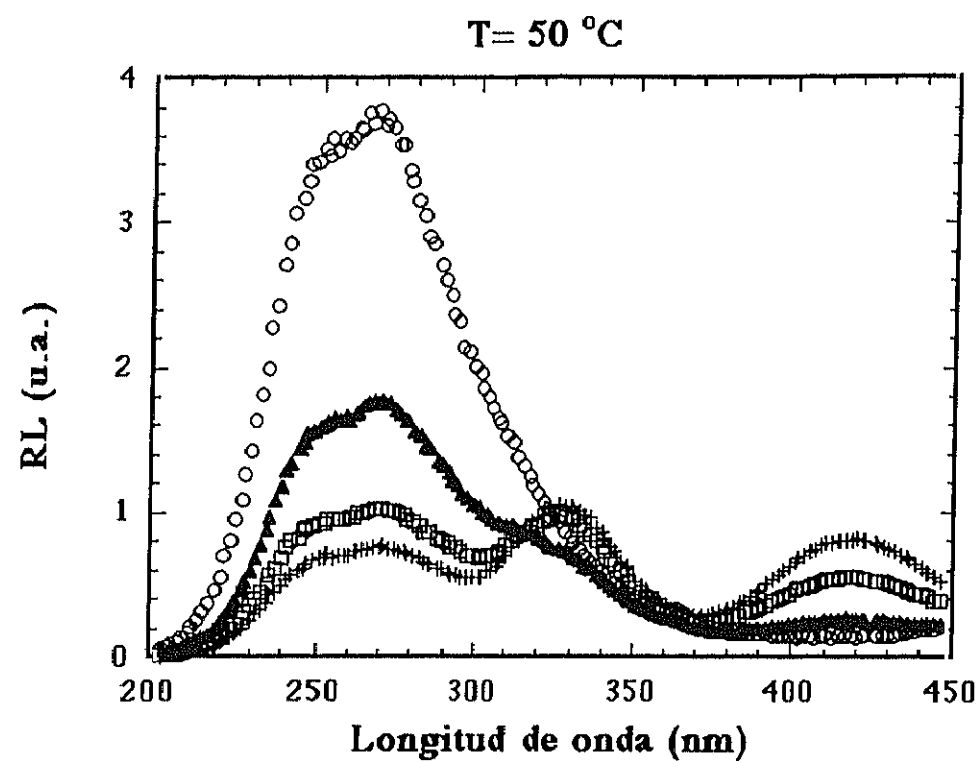
Llegados a este punto podemos asumir que se conoce con relativa profundidad los procesos de daño por radiación que ocurren en zafiro cuando es irradiado con electrones de 1.8 MeV a temperaturas entre 50 y 300 °C, tasas de dosis entre 17.5 a 7000 Gy/s y  $2.5 \times 10^{-12}$  a  $10^{-9}$  dpa/s. Por lo tanto ya se puede afrontar la complicación adicional que supone la existencia de un campo eléctrico aplicado a través de la muestra cuando ésta es irradiada.

La consecuencia más notable de las irradiaciones que se mostraban en 5.1 y 5.2 es la producción de centros F. Vimos que se producían variaciones en el estado de carga del Galio con tiempo de irradiación pero que tal cambio era debido a un proceso de ionización inducido por la radiación y que se recuperaba el estado de carga inicial cuando la muestra era calentada hasta 410 °C. También veíamos que tras irradiar se observaba absorción debida a la presencia de centros V. En cuanto a la banda de radioluminiscencia del Cr no se veía cambio alguno con tiempo de irradiación. En este apartado ya se muestran una serie de medidas que tienen como objeto encontrar algún efecto del campo aplicado durante irradiación en los defectos estudiados en los apartados anteriores.

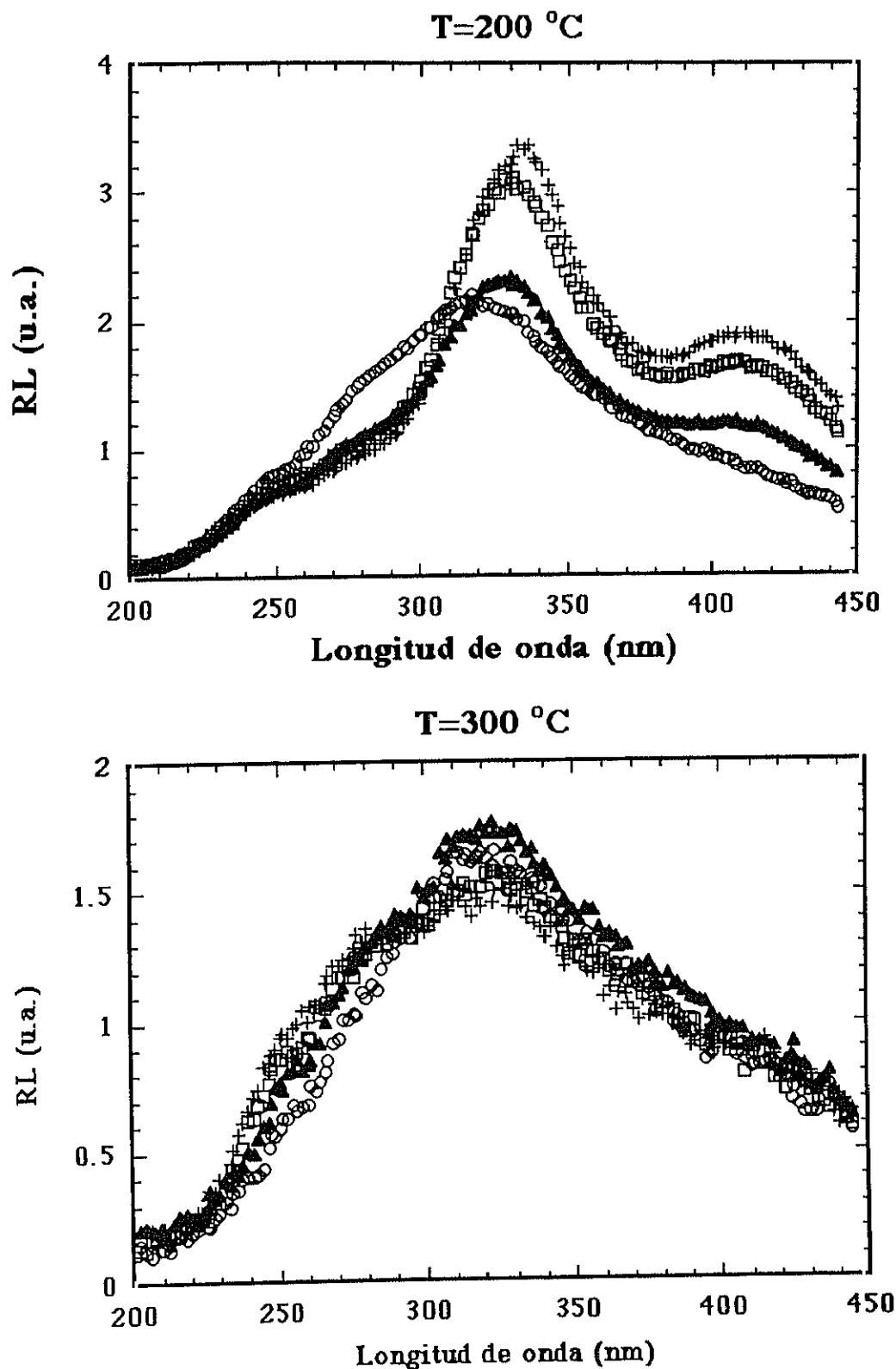
La manera de proceder será realizar un estudio comparativo con las medidas mostradas en 5.1 y 5.2 para lo cuál se irradiaron durante cuatro horas cuatro muestras de zafiro a 50, 100, 200 y 300 °C con electrones de 1.8 MeV con un haz de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y otras tres muestras a 50, 150 y 250 °C con un haz de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En todas ellas se hicieron medidas tanto de radioluminiscencia como de absorción óptica similares a aquellas mostradas en 5.1 y 5.2. Las muestras de tamaño aproximado  $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  fueron preparadas con dos electrodos de platino depositados por "sputtering" en las dos caras de  $2 \times 3 \text{ mm}^2$ . Una de estas caras se encontraba en buen contacto tanto eléctrico como térmico con el horno puesto a tierra mientras que la otra cara metalizada estaba, por medio de un muelle, conectada a una fuente de tensión lo que permitía que durante irradiación la muestra estuviera sometida a un campo eléctrico de 200 kV/m.

#### 5.3.2. Radioluminiscencia.

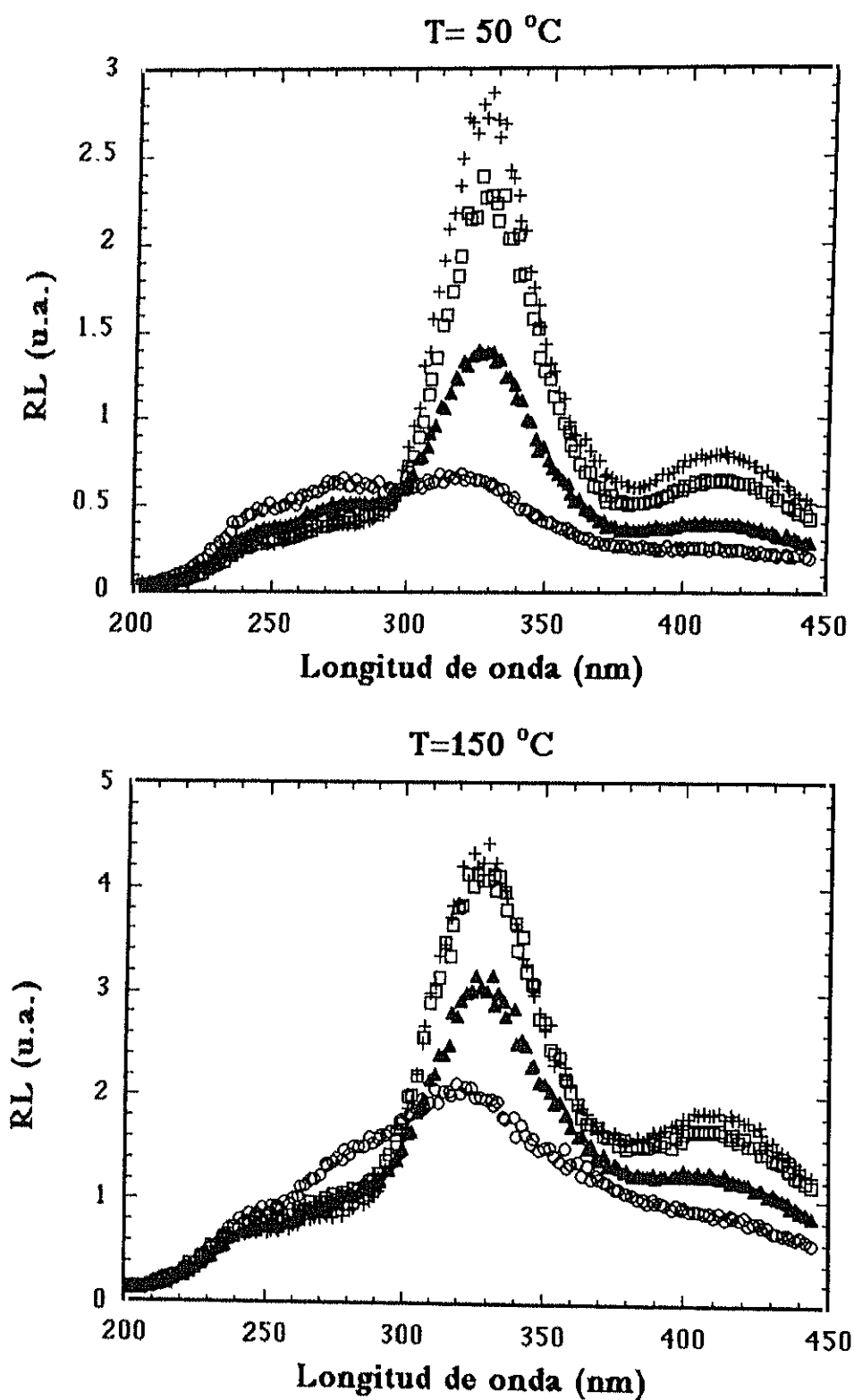
En la figuras 5.3.1 a 5.3.4. se muestran los espectros de radioluminiscencia a distintos tiempos de irradiación para muestras irradiadas a diferentes temperaturas y tasas de dosis.



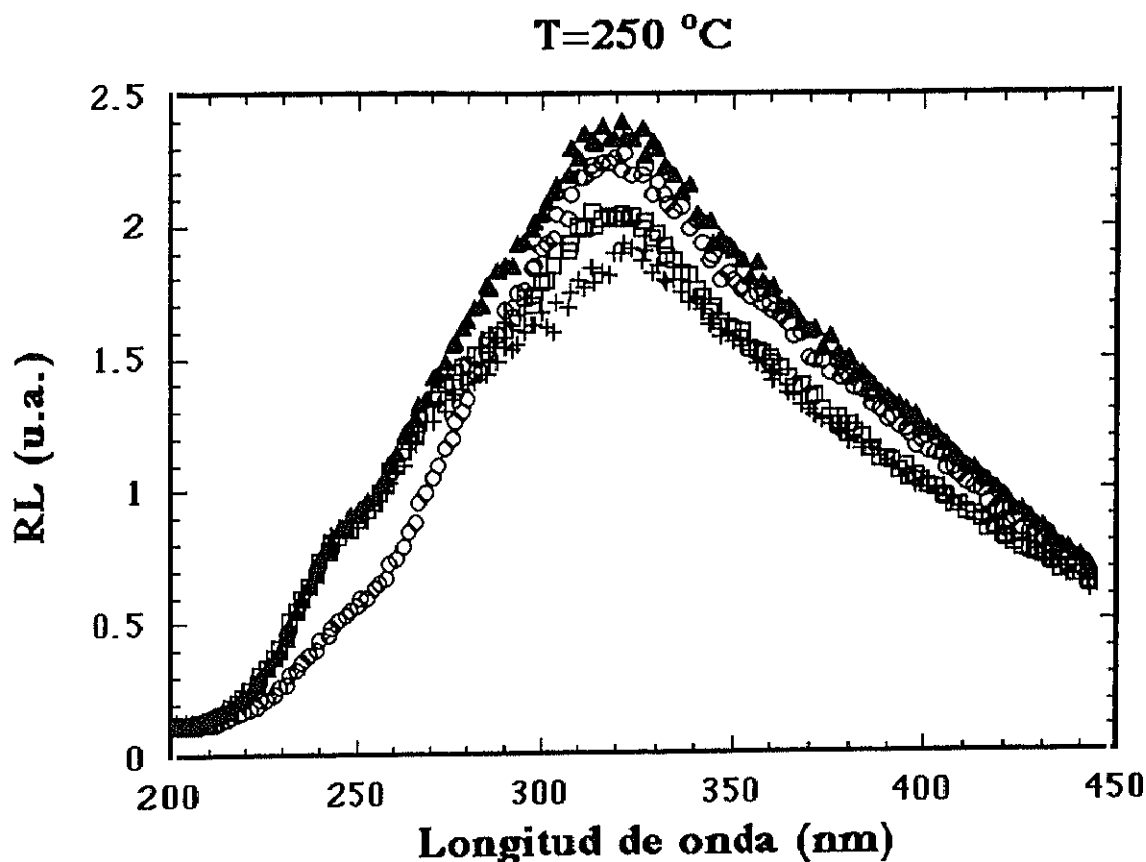
**Figura 5.3.1.** Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 18 (triángulos), 108 (cuadrados) y 234 (cruces) minutos de irradiación en el caso de la irradiación a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y después de 18 (triángulos), 118 (cuadrados) y 237 minutos (cruces) en el caso de la irradiación a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.3.2.** Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 60 (triángulos), 140 (cuadrados) y 238 (cruces) minutos de irradiación en el caso de la irradiación a 200 °C, y después de 20 (triángulos), 120 (cuadrados) y 240 minutos (cruces) en el caso de la irradiación a 300 °C.



**Figura 5.3.3.** Espectros de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 20 (triángulos), 140 (cuadrados) y 235 (cruces) minutos de irradiación en el caso de la irradiación a  $50^\circ\text{C}$ , y después de 15 (triángulos), 130 (cuadrados) y 235 (cruces) minutos en el caso de la irradiación a  $150^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.3.4.** Espectro de radioluminiscencia correspondientes a irradiaciones con un haz de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tomados en el momento de comenzar la irradiación (círculos), después de 30 (triángulos), 120 (cuadrados) y 240 (cruces) minutos de irradiación .

En principio, es posible observar características muy similares a las que se mostraban en 5.1: Dos bandas asociadas a centros F y  $\text{F}^+$  respectivamente que crecen con tiempo de irradiación entre 50 y 200 °C y que no lo hacen a 250 y 300 °C sino que más bien muestran una ligera bajada. También se observa una disminución con tiempo de irradiación de la banda asociada al Galio.

Para conocer si el crecimiento con tiempo de irradiación de las vacantes de oxígeno con campo eléctrico aplicado es igual al crecimiento sin campo se hicieron ajustes del crecimiento de los centros F para los casos de irradiaciones a 50 y 150 °C a  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y 100 y 200 °C a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  utilizando el mismo modelo que se utilizó en 5.1.5. Esto se muestra en la figura 5.3.5. El resultado de estos ajustes puede verse en la tabla 5.3.1 la cuál se puede comparar con la tabla 5.1.1. Se puede observar que a 50, 100 y 150 °C los valores para  $a_1$  obtenidos coinciden dentro del margen de error, sin embargo a 200 °C el valor de  $a_1$  para el caso de irradiación con campo es menor.



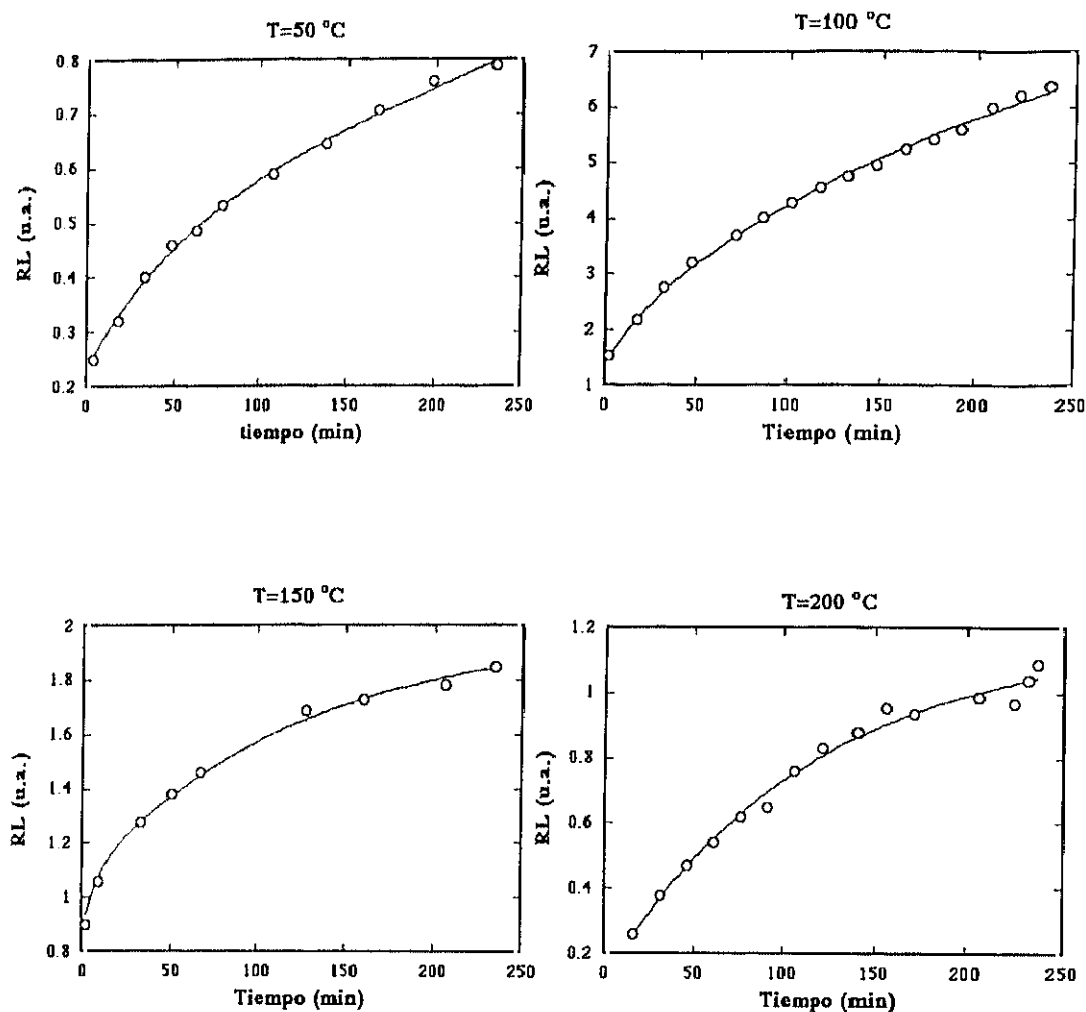


Figura 5.3.5. Evolución con tiempo de irradiación de la banda de radioluminiscencia asociada a los centros F (410 nm) para los casos de irradiación a 100 y 200 °C a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y 50 y 150 a  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  con campo eléctrico aplicado durante irradiación. Junto a los puntos experimentales se muestran los ajustes realizados.

Un segundo aspecto que se debe tener en cuenta es la cantidad relativa de centros F y  $\text{F}^+$  que se tienen durante irradiación. Se comprobó en 5.1 que la altura de la banda de radioluminiscencia asociada a centros  $\text{F}^+$  va como la raíz cuadrada de la altura de la banda de los F. Para comprobar que esto sigue siendo así basta con representar la altura de los  $\text{F}^+$  frente a la raíz cuadrada de los F, lo que se muestra en la figura 5.3.6. Aquí vemos que a 50, 100 y 150 °C la relación es lineal pero sin embargo a 200 °C no lo es, sino que

Tabla 5.3.1. Valores encontrados para los ajustes mostrados en la figura 5.3.5.

T(°C)	A <sub>1</sub> (u.a.)	a <sub>1</sub> (10 <sup>-4</sup> seg <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (u.a.)	a <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> seg <sup>-1</sup> )
50	7 ± 302	0.03 ± 0.13	0.23 ± 0.28	3.3 ± 2.8
100	8 ± 0.2	0.5 ± 0.2	0.8 ± 0.1	6.6 ± 5.0
150	0.92 ± 0.03	1.3 ± 0.3	0.19 ± 0.02	20 ± 5
200	0.534 ± 0.02	1.4 ± 0.2		

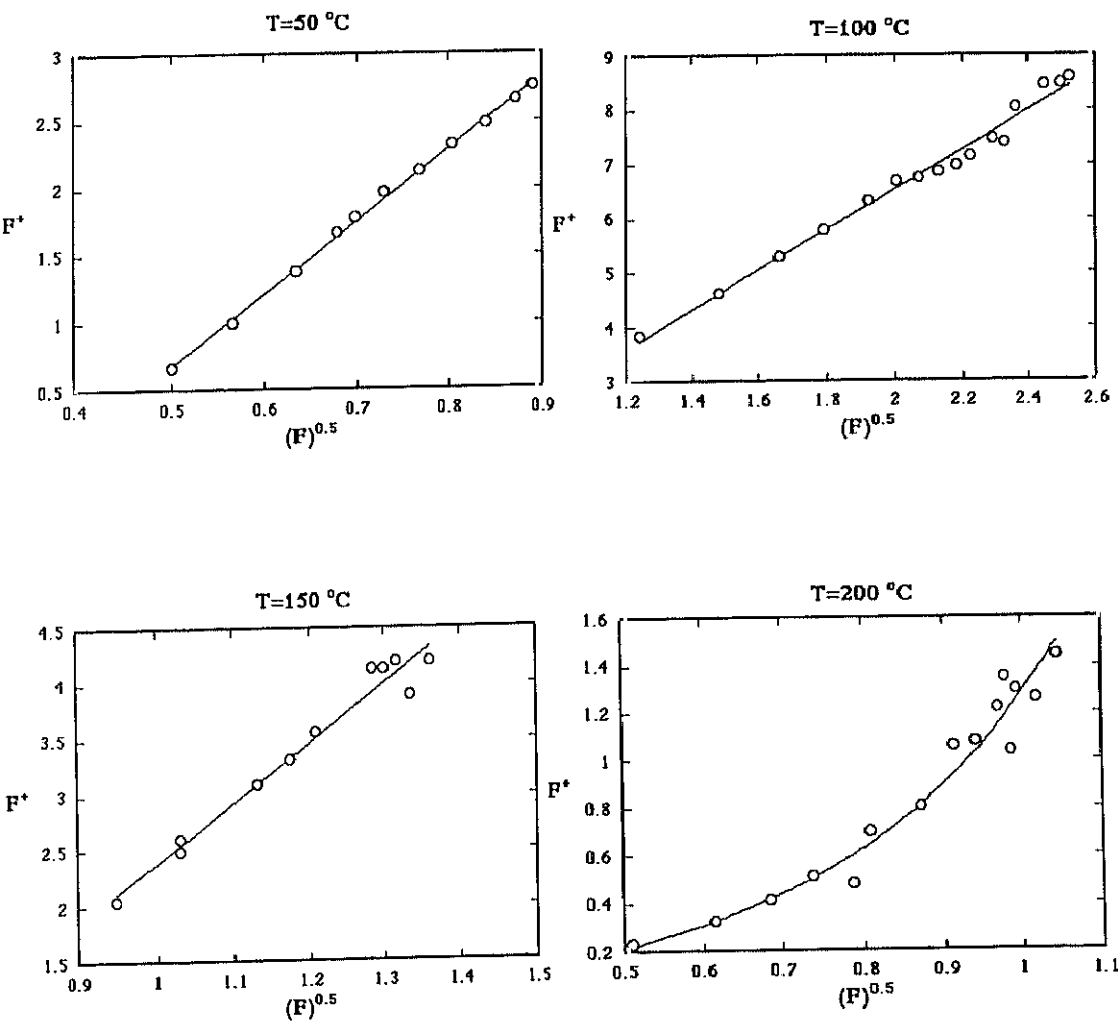


Figura 5.3.6. Aquí se ha representado la altura de la banda RL asociada a los centros  $F^+$  frente a la raíz cuadrada de la de los F. Se puede apreciar que a 50, 100 y 150 ° C los puntos se colocan entorno a una recta mientras que éste no es el caso a 200 °C.

más bien presenta una dependencia exponencial. Que esto es así se muestra en la figura 5.3.7., donde se han representado los mismos datos que en la figura anterior pero en escala logarítmica. Esto nos indica que en el caso de la irradiación a 200 °C con campo eléctrico aplicado el crecimiento de los centros  $F^+$  es mayor que en el caso de irradiación sin campo. En la figura 5.3.8. se ha representado la evolución con tiempo de irradiación de la altura de la banda de los centros  $F^+$  con y sin campo a 200 °C y se puede apreciar que mientras que sin campo el crecimiento prácticamente se satura después de aproximadamente la primera hora de irradiación con campo el crecimiento sigue siendo prácticamente lineal.

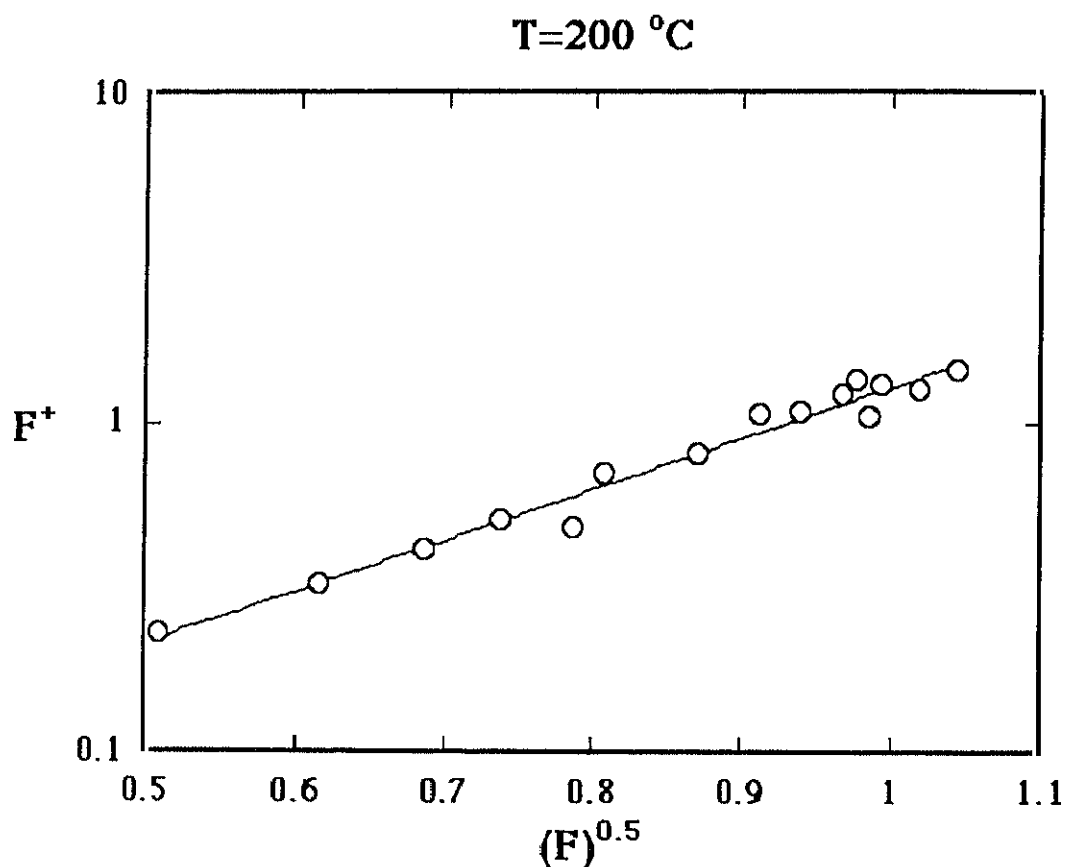


Figura 5.3.7. Estos son los mismos datos que los que se mostraban en la figura anterior a 200 °C, pero en escala logarítmica, lo que permite observar que la altura de la banda RL para los  $F^+$  sigue una ley exponencial frente a la de los F en el caso de irradiación con campo cuando la temperatura de irradiación es de 200 °C.

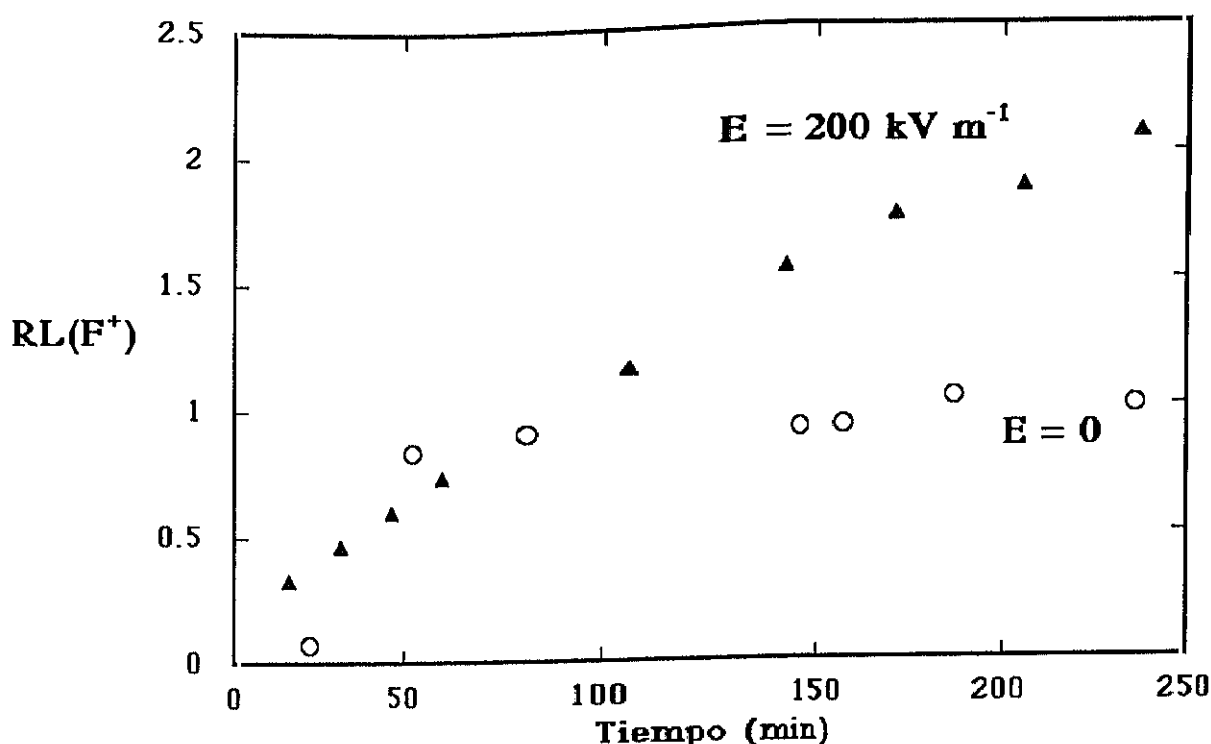


Figura 5.3.8. Crecimiento de la banda  $F^+$  con y sin campo eléctrico aplicado durante irradiación a 200 °C. Mientras que en el caso de la irradiación sin campo el crecimiento es prácticamente cero a partir de la primera hora de irradiación, en el caso de la irradiación con campo el crecimiento es prácticamente lineal.

### 5.3.3. Absorción óptica.

Los espectros de absorción óptica a las diferentes temperaturas de irradiación se muestran en las figuras 5.3.9. a 5.3.11. Estos se muestran junto a los obtenidos en 5.2 para facilitar la comparación entre los casos con y sin campo. Se puede apreciar que a 50 y 100 °C no existe diferencia alguna. A 150 °C parece producirse una ligera subida en el caso de irradiación con campo eléctrico aplicado alrededor de la zona donde existen bandas de  $F^+$ , a 229 y 256 nm. A 200 °C esta diferencia es mucho más notable. A 250 °C aparecen definidas claramente las dos bandas  $F^+$ . A 300 °C aunque todavía parece haber mayor absorción en la zona de los  $F^+$  pero se ha perdido la estructura de las bandas.

En la figura 5.3.12 se muestra el ajuste de las dos bandas  $F^+$ , correspondientes a la irradiación a 250 °C, y el resultado de dicho ajuste aparece en la tabla 5.3.2. lo cual coincide con valores encontrados por otros autores (ver tabla 3.2).

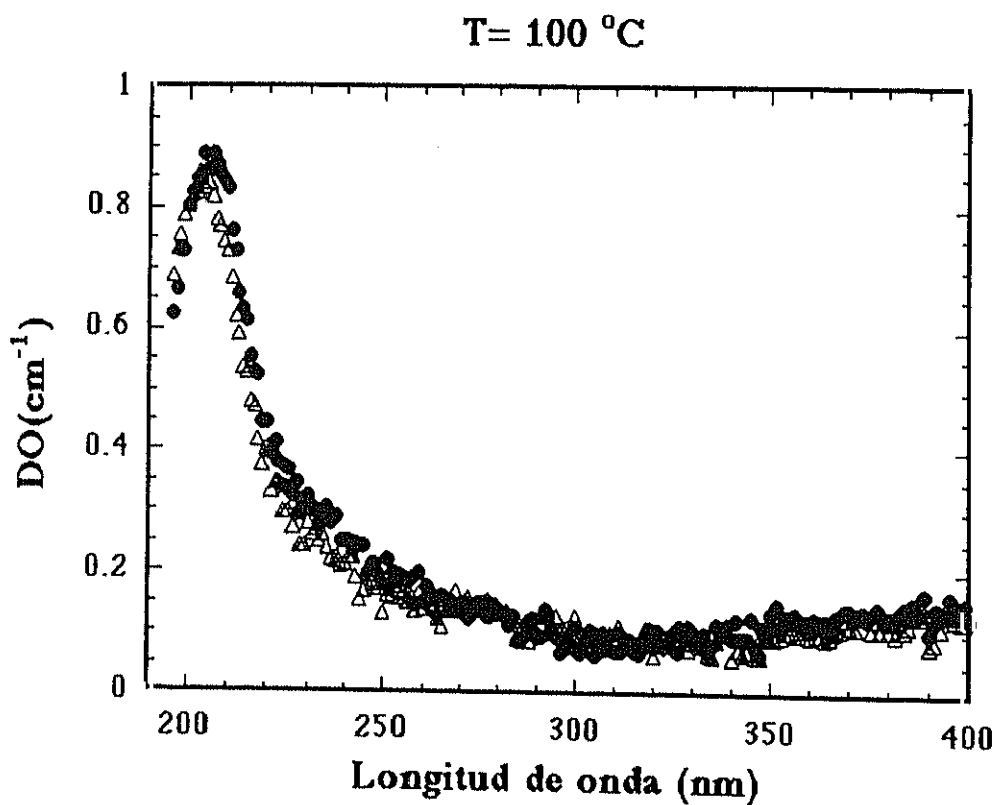
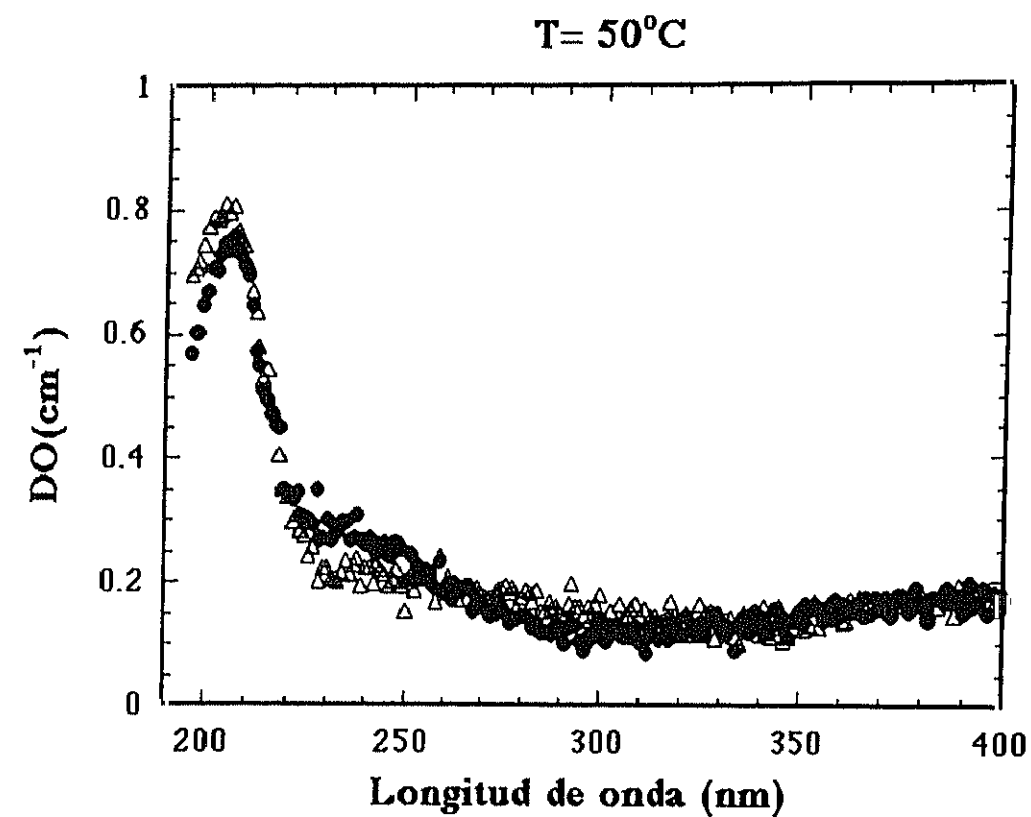


Figura 5.3.9. Espectros de absorción de muestras irradiadas con (triángulos) y sin (puntos) campo eléctrico aplicado a 50 y 100 °C. No se observan diferencias.

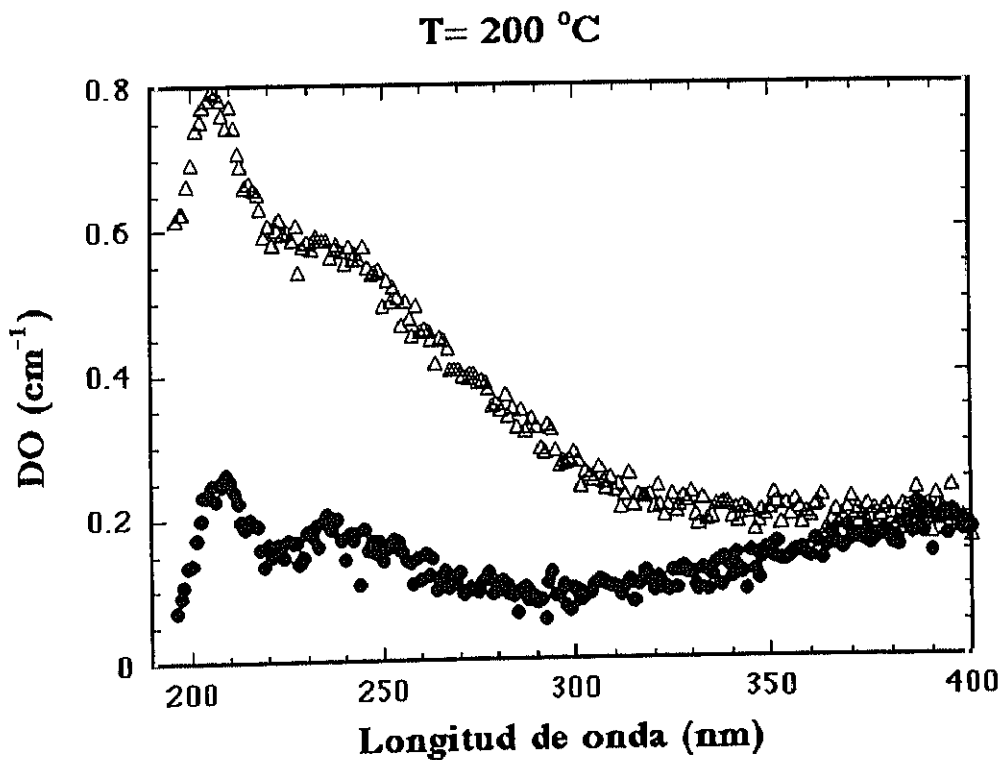
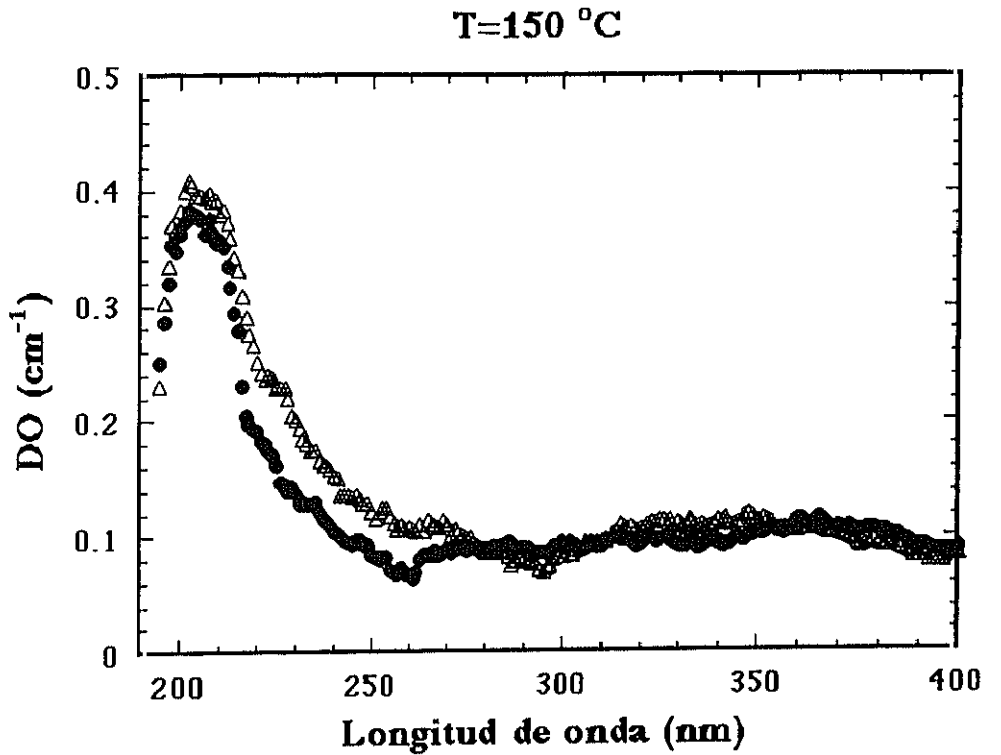


Figura 5.3.10. Espectros de absorción de muestras irradiadas con (triángulos) y sin (puntos) campo eléctrico aplicado a 150 y 200 °C. Se puede apreciar una mayor absorción en el caso de irradiación con campo, siendo más notable en el caso de las irradiaciones a 200 °C.

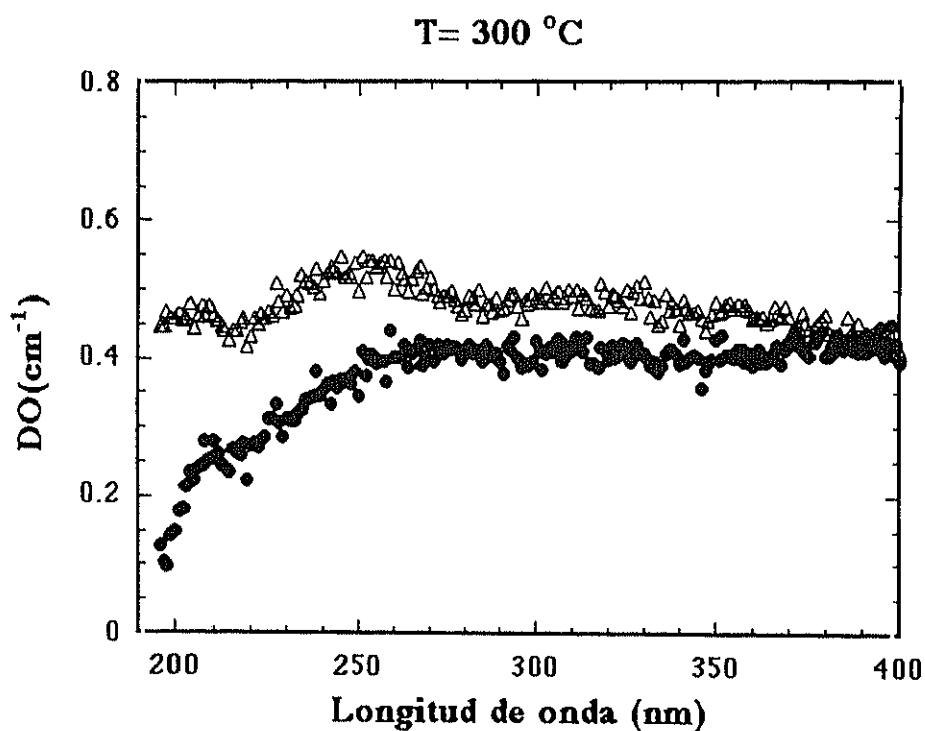
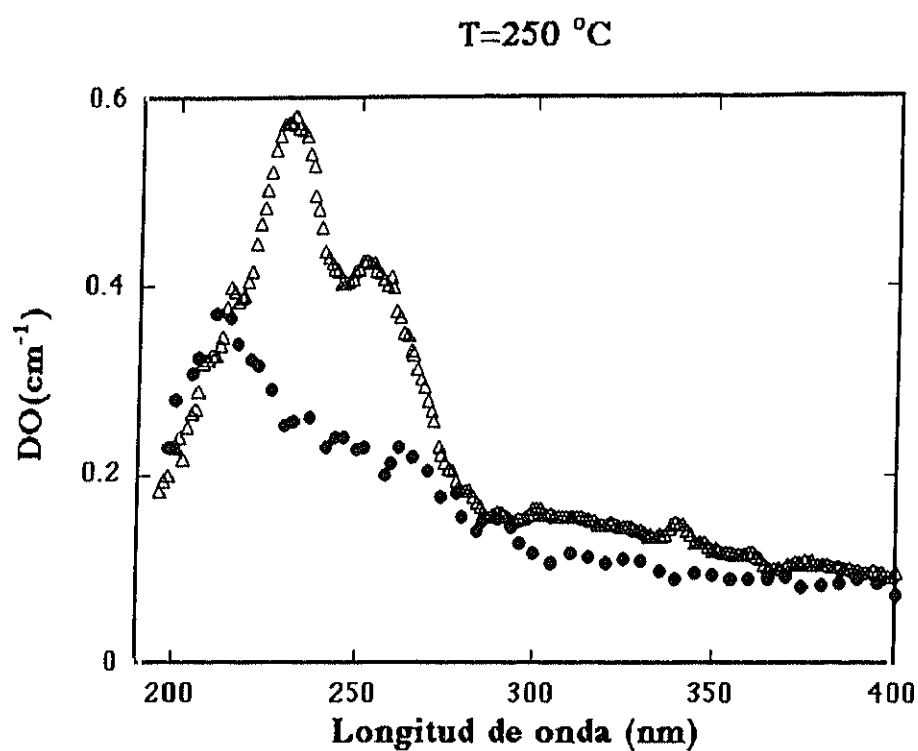


Figura 5.3.11. Espectros de absorción de muestras irradiadas con (triángulos) y sin (puntos) campo eléctrico aplicado a 250 y 300  $^{\circ}\text{C}$  . A 250  $^{\circ}\text{C}$  se observa, en el caso de la irradiación con campo mayor absorción debida claramente a dos bandas asociadas a  $\text{F}^{+}$ . A 300  $^{\circ}\text{C}$  también se produce mayor absorción en el caso de la irradiación con campo.

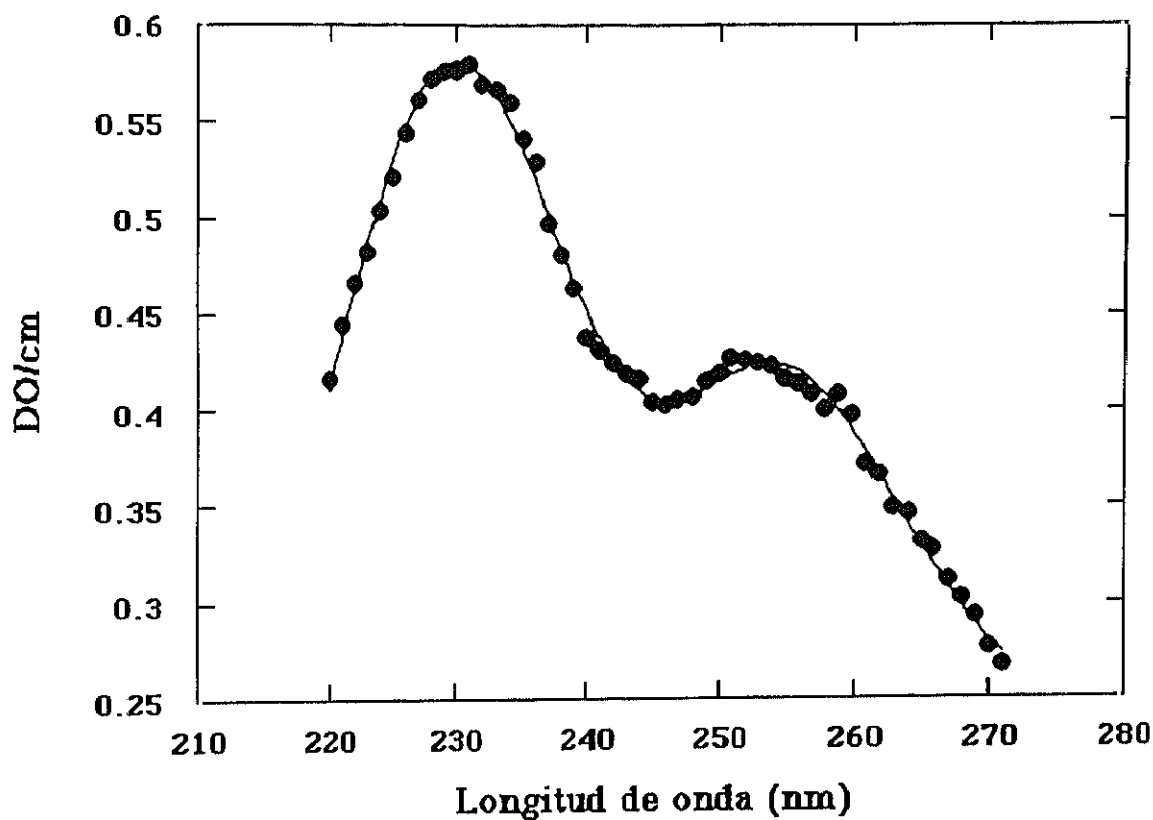


Figura 5.3.12. Ajuste y puntos experimentales (correspondientes a la irradiación a 250 °C) en la zona donde se encuentran las dos bandas asociadas a centros  $F^+$ . Para la realización del ajuste se han utilizado dos gaussianas y se ha asumido un fondo constante.

Tabla 5.3.2. Valores encontrados en el ajuste que se muestra en la figura anterior.

$\varepsilon_1(\text{eV})$	FWHM <sub>1</sub> (eV)	$\varepsilon_2(\text{eV})$	FWHM <sub>2</sub> (eV)
$4.86 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.03$	$5.39 \pm 0.01$	$0.48 \pm 0.01$



#### 5.3.4. Discusión y conclusiones.

Cuando se irradia zafiro con campo eléctrico aplicado a temperaturas mayores que 150 °C se producen más centros  $F^+$ . Este es el resultado más destacable que se ha encontrado a partir de esta serie de medidas. Se ha encontrado muy buen acuerdo entre las

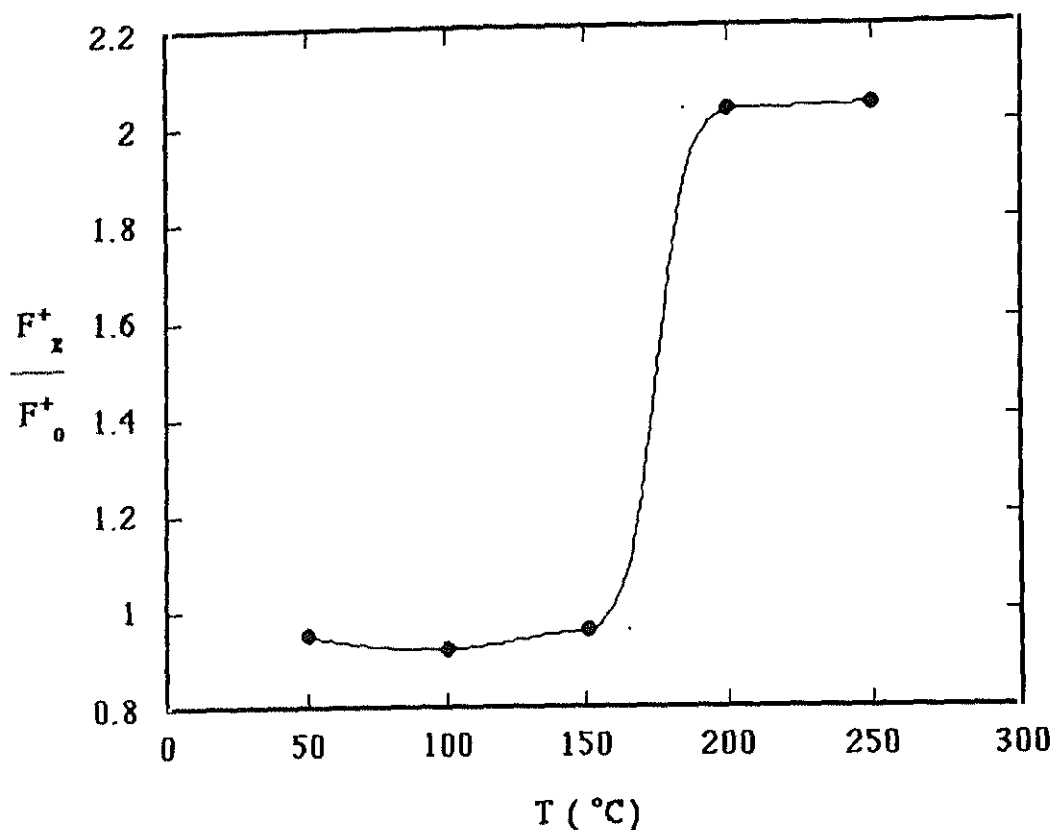


Figura 5.3.13. Absorción relativa ( $F_x^+/F_o^+$ ) debida a centros  $F^+$  producidos al irradiar con y sin campo eléctrico aplicado a temperaturas entre 50 y 250 °C . Por encima de 150 °C ocurre un claro aumento en la producción de centros  $F^+$  al irradiar con campo aplicado.

medidas de radioluminiscencia y las medidas de absorción óptica, aunque las medidas de radioluminiscencia nos pueden dar mayor información de lo que ocurre. La radioluminiscencia se mide durante irradiación frecuentemente por lo que nos puede dar información de la evolución con tiempo. Concretamente, tanto de los ajustes, cuyo resultado se muestra en la tabla 5.3.1 como de la comparación directa que se muestra en la figuras 5.3.8 a 5.3.11. Llegamos a la conclusión de que no sólo se producen más bien centros  $F^+$  en vez de centros  $F$ , sino que la cinética del proceso se ve alterada muy

notablemente por la presencia del campo. Así, cuando se realiza la irradiación sin campo a 200 °C el crecimiento de centros F y  $F^+$  responde a la existencia de dos trampas para intersticiales de oxígeno tal como se mostraba en 5.1. Sin embargo al aplicar campo parece como si en lugar de existir tal par de trampas saturables se activara un nuevo tipo de trampa que parece no saturarse como lo muestra el comportamiento prácticamente lineal del crecimiento de centros  $F^+$  que se puede observar en la figura 5.3.8.

Otra característica intrigante es la dependencia exponencial del número de centros  $F^+$  con el número de centros F, en lugar de la esperada dependencia cuadrática. Esto nos indica que los centros  $F^+$  que se observan por radioluminiscencia a 200 °C no son centros F ionizados sino que son realmente centros  $F^+$ , o en otras palabras, que una vez que desaparezca la radiación permanecerán como centros  $F^+$ , lo que está en acuerdo con los resultados encontrados en absorción óptica. Pero por conservación de la carga eléctrica, el otro electrón procedente de un centro F debe encontrarse en algún lugar del cristal. Podemos especular un poco para intentar comprender el fenómeno. Una posibilidad es que el electrón quede atrapado en algún defecto presente en el material tal como puede ser una impureza, pero lo que encontramos, al ser la dependencia encontrada de tipo exponencial, es que el número de las supuestas trampas *en lugar de disminuir* al ir creciendo el número de centros  $F^+$  y por lo tanto el número de trampas ocupadas, *crece*. En tal caso la única solución posible es que *a la vez que se están creando centros  $F^+$  se están creando trampas donde acomodar el electrón sobrante*. Aquí tenemos una buena pista sobre la forma en que actúa el campo eléctrico. En estos momentos no tenemos datos suficientes para saber a que se debe este crecimiento anómalo de los centros  $F^+$ . En 5.5 tendremos en nuestras manos los datos suficientes para conocer la razón de este crecimiento.

En cualquier caso, aunque no se comprenden en estos momentos los resultados que se han mostrado, el sólo hecho de que la aplicación de campo eléctrico durante irradiación induzca una mayor producción de centros  $F^+$  es suficiente como para explicar la degradación eléctrica. Efectivamente, si el RIED se produce por la formación de coloides de aluminio por agregación de vacantes de oxígeno tal como propone Hodgson, es necesario que la movilidad de dichas vacantes sea suficientemente alta. Por otro lado es sabido, por experimentos llevados a cabo en los haluros alcalinos[149,41], que la disminución del estado de carga de los centros F puede aumentar la movilidad de estos y a consecuencia de ello producirse fenómenos de agregación. En el caso de zafiro irradiado con campo eléctrico, al inducirse una mayor producción de centros  $F^+$  durante irradiación, la movilidad de estos podría ser suficientemente alta como para que se produjeran fenómenos de agregación similares a aquellos observados en los haluros alcalinos. Esta agregación de vacantes de oxígeno podría conducir a una degradación de la

estructura cristalina, incluida la formación de los coloides de aluminio, lo que induciría cambios en las propiedades eléctricas del material tales como el RIED.

Hemos visto en el capítulo 1 la gran importancia que tenía la temperatura de irradiación en el RIED y cómo la dependencia de la conductividad con la temperatura de irradiación mostraba un comportamiento en muy buen acuerdo con el modelo de Jain-Lidiard[46] de formación de coloides por irradiación. Según dicho modelo y según las medidas de conductividad realizadas, para una misma tasa de dosis, el ritmo de degradación presenta un máximo alrededor de 450 °C y una cola que se extiende hacia más bajas temperaturas (esto se puede apreciar en la figura 1.3.7). A temperaturas de irradiación por debajo de 350 °C el ritmo de degradación es muy bajo y por lo tanto la observación del RIED requiere largas y costosas irradiaciones. Aumentando la tasa de dosis no se conseguiría nada ya que, cómo predice el modelo de Jain-Lidiard, el máximo en temperatura se desplaza hacia temperaturas más altas. Saber si ocurrirá degradación a temperaturas digamos entre 100 y 300 °C es de la máxima importancia ya que muchos sistemas con componentes aislantes en los futuros reactores de fusión operarán en ese rango de temperaturas. En la figura 5.3.13. se muestra el cociente de la altura de la banda de absorción de los centros  $F^+$  correspondiente a las muestras irradiadas con campo dividido entre la de las muestras irradiadas en las mismas condiciones sin campo (figuras 5.3.9 a 5.3.11). Esta resume de alguna manera la dependencia del efecto con la temperatura y nos indica que por encima de 150 °C se espera que ocurra degradación eléctrica y que por debajo de esta temperatura es muy improbable que ocurra. Por lo tanto las medidas tanto de radioluminiscencia como de absorción óptica pueden ser consideradas como herramientas capaces de determinar rápida y por lo tanto económicamente si, dependiendo de las condiciones de irradiación, ocurrirá degradación eléctrica o no [148].

Estamos en una situación en que podemos dar una explicación tentativa de cómo ocurre la degradación aunque no sabemos exactamente por qué. A partir de este momento se centra el esfuerzo del trabajo en cubrir dos aspectos distintos: primero afianzar y comprobar de alguna manera que el incremento en la producción de centros  $F^+$  tiene como consecuencia la aparición de fenómenos de agregación debido a la mayor movilidad de la vacante de oxígeno ionizada. Segundo, encontrar respuesta y comprender cómo la aplicación de campos eléctricos relativamente bajos durante irradiación puede conducir a un cambio tanto en el tipo de defectos básicos producidos como en la cantidad de estos.

## 5.4. AGREGACION.

### 5.4.1. Introducción.

Comparando los resultados obtenidos de las irradiaciones de zafiro con y sin campo se ha llegado a la conclusión de que en los casos de irradiaciones a temperaturas por encima de 150 °C hay una mayor producción de centros  $F^+$ . También, tan sólo como especulación, se ha comentado en 5.3 que la ionización observada en las vacantes de oxígeno era suficiente como para poder esperar una degradación en el zafiro ya que si los óxidos se comportan de forma semejante a los haluros alcalinos, la ionización de un centro F en un óxido debe tener como consecuencia un aumento en la movilidad de las vacantes aniónicas [149,41]. La energía de activación de una vacante debe disminuir al disminuir su estado de carga. En particular, para el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

$$E_F > E_{F^+} > E_{F^{2+}} \quad (5.4.1.)$$

En el caso de irradiación sin campo eléctrico, la doble ionización de una vacante de oxígeno requiere dos pasos (primeramente un centro F es ionizado por efecto de la radiación, pasando a ser un centro  $F^+$ . En el siguiente paso éste vuelve a ser ionizado pasando a ser un centro  $F^{2+}$ ). Cuando se irradia con campo eléctrico, al producirse más bien centros  $F^+$ , sólo se requeriría un paso, con lo cuál la probabilidad de tener una vacante de oxígeno doblemente ionizada aumentaría notablemente aumentando de esta manera su movilidad. Debido a este aumento en su movilidad se abriría la posibilidad de agregación de centros F, lo que daría lugar a la formación de centros  $F_2$  y posteriormente a la formación de agregados de mayor tamaño y complejidad.

En este apartado se va a demostrar que, efectivamente, la ionización de un centro F tiene como consecuencia un aumento de su movilidad lo cuál posibilita la agregación de vacantes de oxígeno. Para entender la manera de proceder hagamos una revisión del efecto del campo con la temperatura de irradiación, datos que se encuentran recogidos en 5.3. Allí podemos ver que a temperaturas por debajo de 150 °C el campo no parece tener efecto alguno. A temperaturas entre 150 y 250 °C los datos indican que hay una mayor producción de centros  $F^+$ . A temperaturas más altas es difícil observar bandas de absorción óptica asociadas a centros F o  $F^+$ . Además los datos obtenidos por radioluminiscencia a éstas temperaturas, digamos 300 °C, indican que no se producen prácticamente cambios con tiempo de irradiación. Si pretendemos observar los esperados fenómenos de agregación de vacantes de oxígeno en los estadios iniciales, o en otras palabras, si pretendemos ver bandas tipo  $F_2$  ya sea por absorción óptica o por radioluminiscencia tendremos que irradiar a temperaturas suficientemente altas como para

que el campo sea efectivo y suficientemente bajas como para que la agregación no ocurra demasiado rápido dando lugar a la formación de agregados mayores. Parece por lo tanto que el rango de temperaturas más adecuado para éste propósito se debe encontrar entre 200 y 300 °C. La realización de este tipo de experimentos es especialmente delicada debido a que si no se procede con el cuidado necesario se puede pasar a estadios de agregación más avanzados lo que impediría observar los agregados más pequeños, concretamente los centros tipo F<sub>2</sub> cuyas bandas tanto de absorción como de luminiscencia se encuentran suficientemente identificadas tal como se mostró en 3.2.

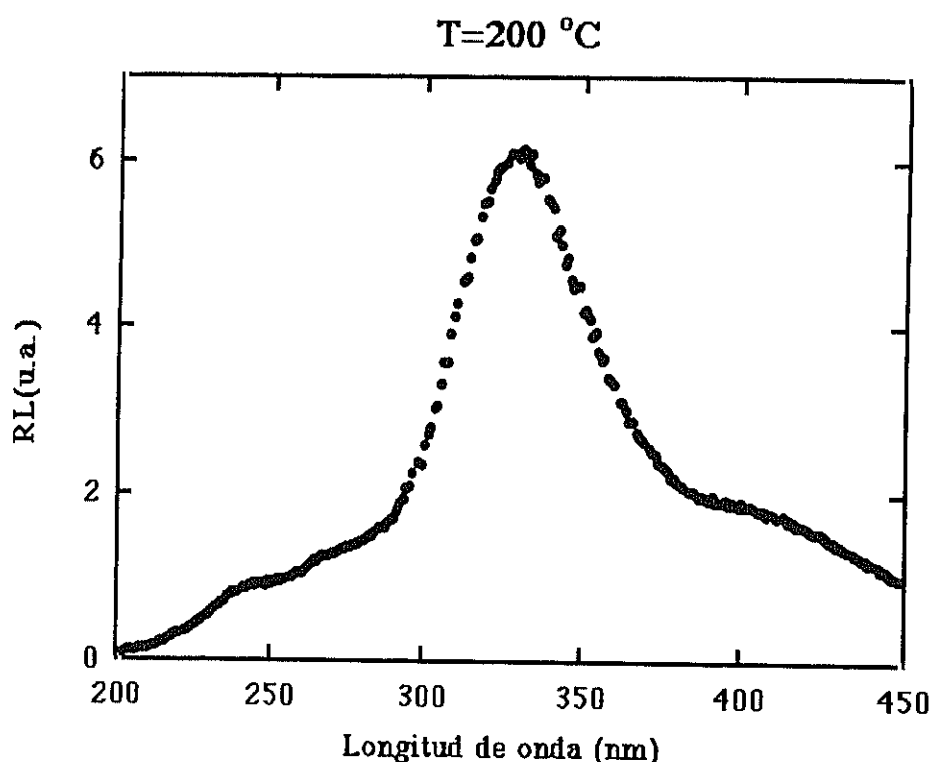


Figura 5.4.1 Espectro de radioluminiscencia tomado a una temperatura de irradiación de 200 °C.

Se consideró que la forma más apropiada de realizar el experimento era irradiar primeramente a una temperatura lo más baja posible a la cuál el campo era efectivo en lo que se refiere a una mayor producción de centros F<sup>+</sup>. Una vez conseguida una cantidad significativa de centros F<sup>+</sup> se seguiría irradiando pero a temperaturas mayores a las cuáles se espera que empiecen a aparecer fenómenos de agregación debido al aumento de la movilidad de las vacantes.

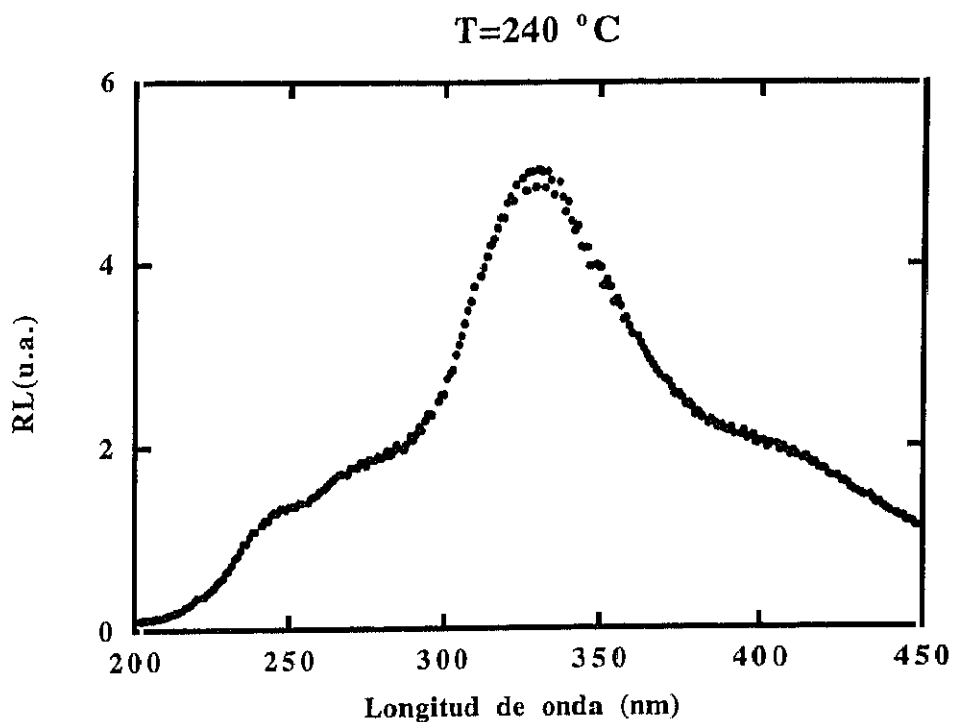


Figura 5.4.2 Espectro de radioluminiscencia tomado a una temperatura de irradiación de  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

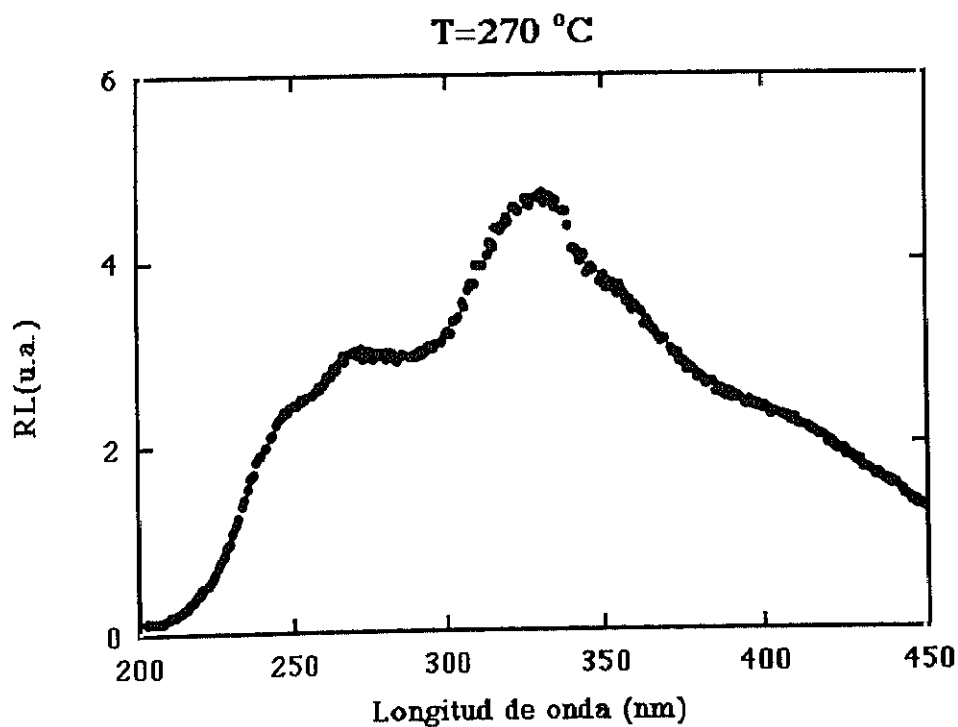


Figura 5.4.3 Espectro de radioluminiscencia tomado a una temperatura de irradiación de  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se irradió una muestra en la cámara de irradiación descrita en 4.2. con un haz de  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y con un campo eléctrico aplicado de 200 kV/m. Durante los 586 primeros minutos la temperatura se mantuvo a 200 °C. A continuación se subió la temperatura hasta 240 °C y se irradió así durante 501 minutos. Finalmente se subió a 270 °C y se siguió irradiando durante 489 minutos. Durante irradiación se tomaron con regularidad espectros de radioluminiscencia y al terminar cada jornada de irradiación de aproximadamente 8 horas se medía la absorción óptica alrededor de 352 nm, zona donde se esperaba absorción óptica debida a la presencia de centros tipo  $\text{F}_2$  en la muestra. Al terminar la radiación la muestra fue sacada de la cámara experimental y se realizó un espectro de absorción desde 195 a 400 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer 350.

#### 5.4.2. Resultado del experimento.

En la figura 5.4.1 se muestra el espectro de radioluminiscencia obtenido después de 586 minutos de irradiación a 200 °C. Se aprecian la banda asociada al Galio y las asociadas a los centros  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$ . La asociada a los  $\text{F}^+$  aparece bastante más alta que la asociada a los  $\text{F}$ . Desgraciadamente las bandas que se esperan ver se encuentran alrededor de 322 y 378 nm [107, 108] lo cuál obviamente dificulta su identificación debido a la proximidad en longitud de onda con las bandas  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$ . En esta figura no se aprecia desde luego la existencia de bandas de centros tipo  $\text{F}_2$ . Al subir la temperatura de irradiación se espera que ocurran dos cosas: por un lado un aumento de la movilidad de las vacantes lo que puede conducir, como ya ha sido comentado a un cambio en los procesos de agregación y por otro lado una bajada de la radioluminiscencia asociada a centros  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$  debido al aumento de deexcitaciones no radiativas tal como se observó en 5.1. Estos dos factores pueden favorecer la aparición en los espectros de radioluminiscencia de bandas tipo  $\text{F}_2$ . Y efectivamente esto es lo que ocurrió.

En las figuras 5.4.2 y 5.4.3 se muestran los espectros de radioluminiscencia obtenidos a 240 y 270 °C después de irradiar durante 900 y 1265 minutos respectivamente. En el espectro a 270 °C se aprecia claramente la existencia de una banda alrededor de 360 nm. En la figura 5.4.4 se muestra la diferencia obtenida al restar el primer espectro de radioluminiscencia tomado al comenzar a irradiar a 270 °C menos el último. El resultado son dos bandas una alrededor de 370 y otra alrededor de 310 nm las cuáles se encuentran asociadas a centros  $\text{F}_2^+$  y  $\text{F}_2$  respectivamente [107,108].

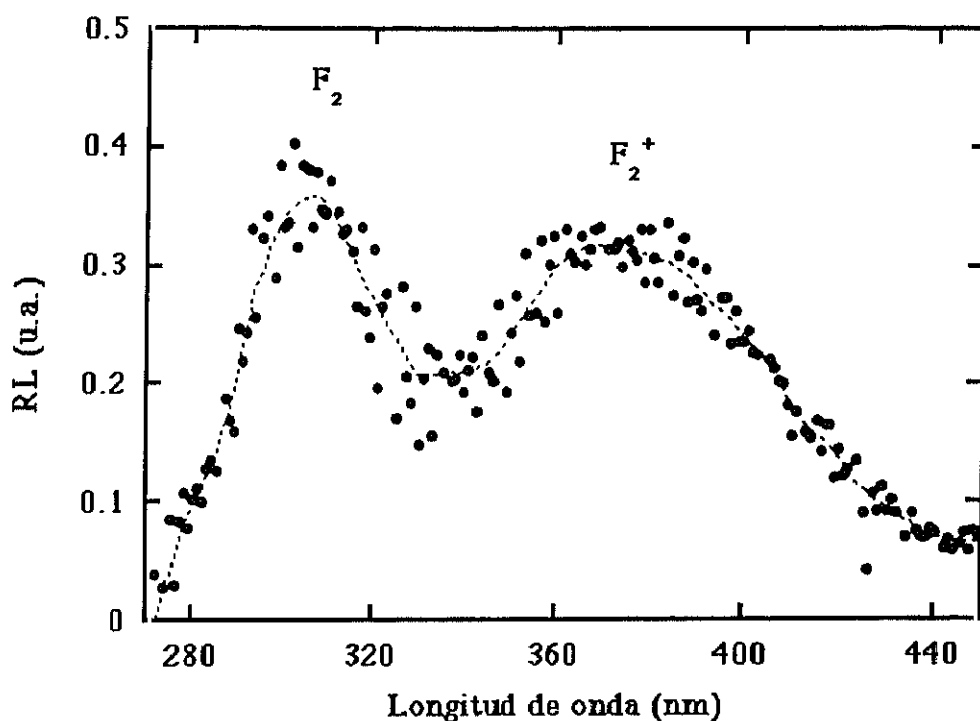


Figura 5.4.4. Diferencia de espectros de radioluminiscencia tomados a 270 °C.

El espectro de absorción obtenido después de irradiar la muestra se puede ver en la figura 5.4.5 donde además de las bandas F y  $F^+$  se aprecia la existencia de otras cuatro asociadas a centros tipo  $F_2$  alrededor de 300, 329, 352 y 373 nm [107,108]. Una característica muy notable de este espectro es que parece montado sobre una recta que sube hacia el ultravioleta. En la figura 5.4.6 se ha representado el espectro de absorción en electrón voltios junto a dicha recta. En la figura 5.4.7 se ha representado el espectro de absorción al que se le ha substraído la recta sobre la que estaba montado y se ha realizado un ajuste utilizando siete gaussianas. Los valores obtenidos en dicho ajuste se encuentran recogidos en la tabla 5.5.1.

En ésta vemos que los valores encontrados están en muy buen acuerdo con los encontrados por otros autores salvo la anchura completa a mitad del máximo la banda F que aparece aproximadamente la mitad de lo encontrado en 5.2.3.



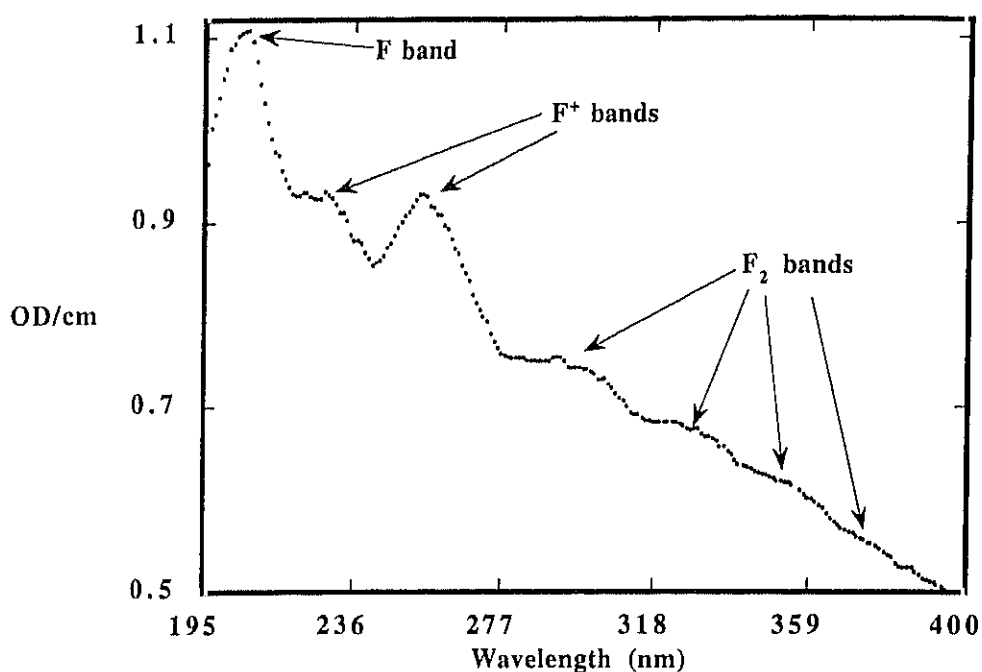


Figura 5.4.5. Espectro de absorción obtenido después de haber sido irradiada la muestra.

La evolución con dosis a las diferentes temperaturas de irradiación se puede observar en la figura 5.4.8. Aquí se ha representado por un lado la altura de la banda de radioluminiscencia de los centros  $F^+$  y la absorción óptica medida en la línea del acelerador alrededor de 350 nm, zona por donde se espera que se produzca absorción debida a centros tipo  $F_2$ . En el gráfico se aprecia que durante la irradiación a 200 °C se produce un aumento con tiempo de irradiación de la radioluminiscencia de los  $F^+$ . Al irradiar a 240 °C esta radioluminiscencia baja mientras que la absorción debida a los centros  $F_2$  aumenta. A 270 °C la bajada de la radioluminiscencia de los centros  $F^+$  es menos abrupta al igual que la subida de la absorción asociada a los centros tipo  $F_2$ , indicándonos que existe una correlación entre la bajada de la radioluminiscencia de los  $F^+$  y la subida de la absorción óptica de los centros  $F_2$ , resultado lógico ya que la formación de los segundos es a costa de la disminución de los primeros (concretamente por cada  $F_2$  que se forme se deben perder dos  $F^+$ ).

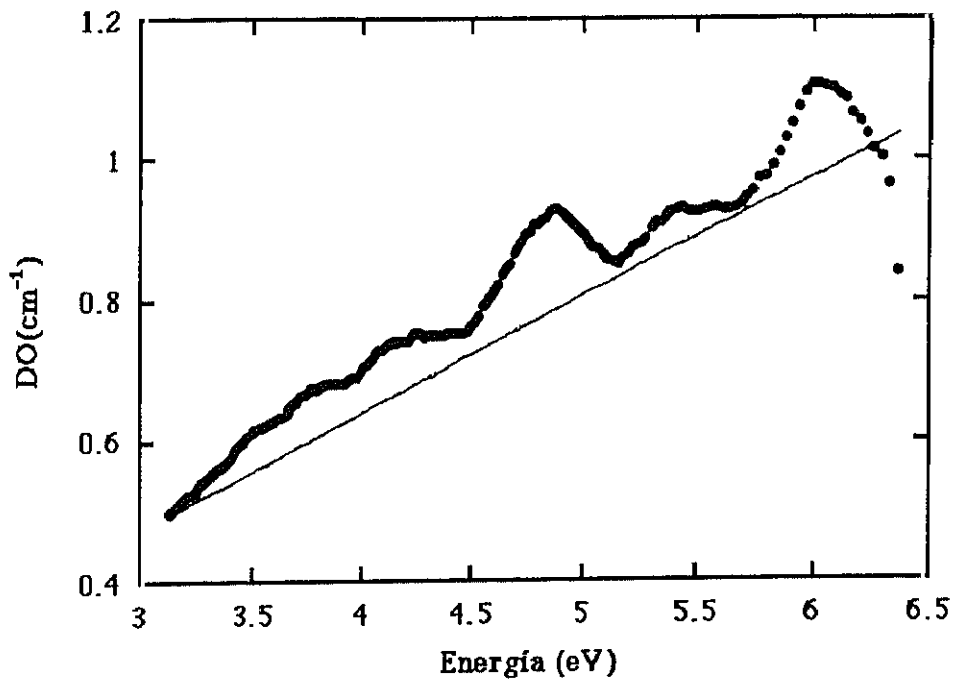


Figura 5.4.6. Aquí se muestra el espectro de absorción junto al supuesto fondo lineal.

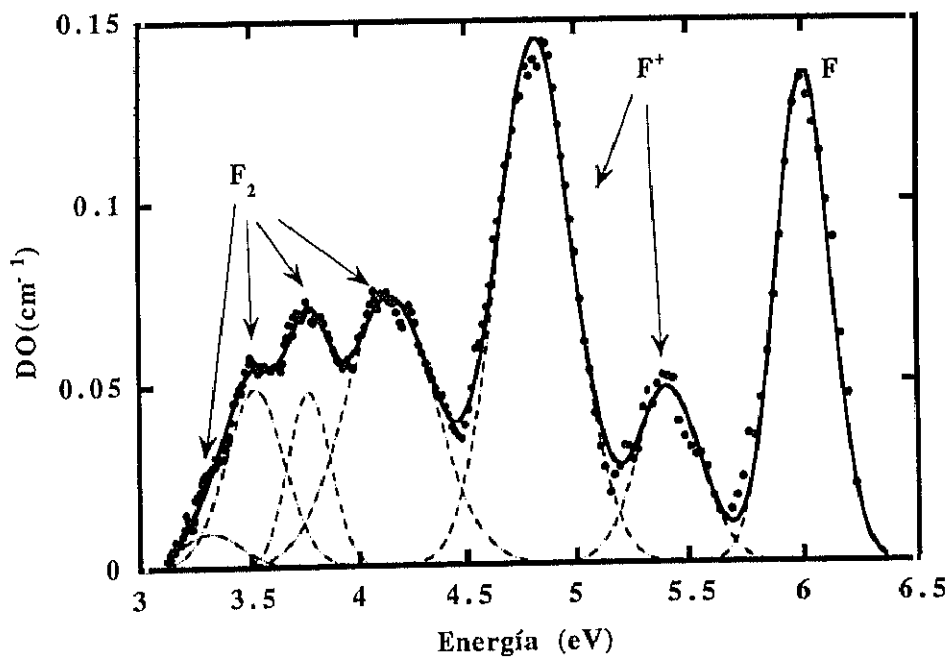


Figura 5.4.7. Ajuste realizado después de restar los datos experimentales del fondo lineal en la figura anterior. Aquí aparecen los puntos experimentales, las bandas utilizadas para el ajuste y el resultado del ajuste

**Tabla 5.4.1. Valores resultantes del ajuste mostrado en la figura 5.4.7.**

Defecto	Posición (eV)	FWHM (eV)	Altura (DO/cm)
F	$6.00 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.03$	$0.13 \pm 0.01$
F <sup>+</sup>	$4.82 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.04$	$0.14 \pm 0.01$
F <sup>+</sup>	$5.41 \pm 0.03$	$0.3 \pm 0.1$	$0.05 \pm 0.01$
F <sub>2</sub>	$4.14 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$	$0.074 \pm 0.001$
F <sub>2</sub>	$3.77 \pm 0.02$	$0.23 \pm 0.01$	$0.048 \pm 0.003$
F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$3.52 \pm 0.02$	$0.31 \pm 0.02$	$0.049 \pm 0.001$
F <sub>2</sub>	$3.32 \pm 0.03$	$0.31 \pm 0.05$	$0.009 \pm 0.002$

### 5.4.3. Discusión y conclusiones.

La consecuencia más importante que se puede extraer de los resultados que aquí se presentan es que al aplicar un campo eléctrico las vacantes de oxígeno se mueven dando lugar a fenómenos de agregación. Esto es así ya que en las irradiaciones con electrones, a diferencia de las irradiaciones con neutrones e iones, no se producen centros F<sub>2</sub> [42,102]. En el caso de las irradiaciones con neutrones e iones sí se producen este tipo de agregados debido a que una misma partícula puede producir varios desplazamientos consecutivos en una zona muy limitada, lo que permite que se produzca agregación. En el caso de las irradiaciones con electrones es necesario que las vacantes de oxígeno, que se encuentran separadas espacialmente, se muevan para así formar agregados. Por lo tanto ésta ha sido la primera vez que se han observado claramente, tanto por radioluminiscencia como por absorción óptica, bandas asociadas a centros tipo F<sub>2</sub> en una muestra de zafiro irradiada con electrones. De hecho el espectro de absorción que se muestra en la figura 5.4.5 se asemeja más al espectro de una muestra de zafiro irradiada con neutrones que al de una irradiada con electrones.

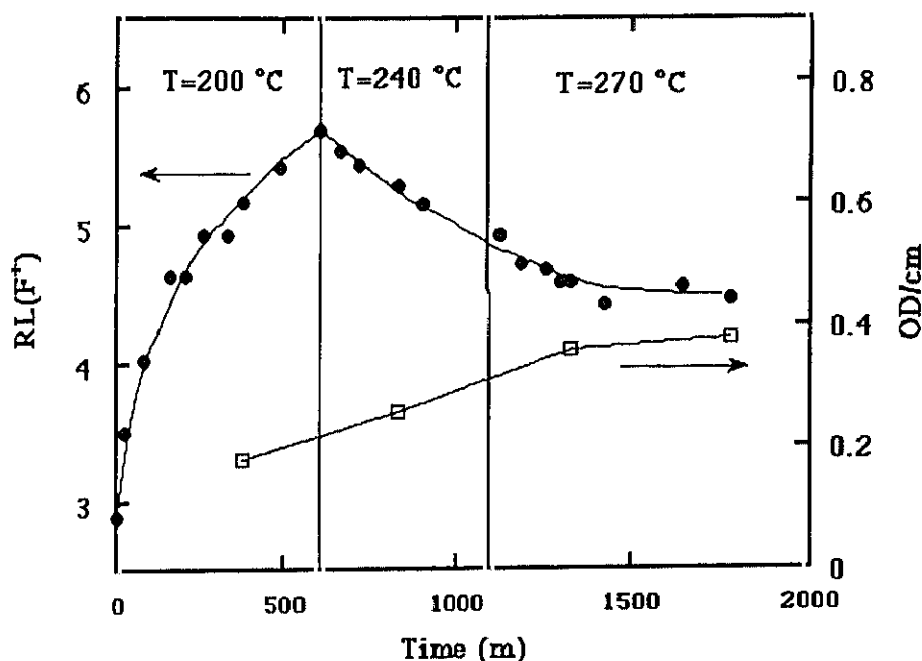


Figura 5.4.8. Evolución temporal de la altura de la banda RL asociada a los centros  $F^+$  y de la absorción óptica alrededor de 352 nm.

Merece la pena hacer algunos comentarios sobre el fondo lineal que se muestra en la figura 5.4.6. Tal tipo de fondo ha sido anteriormente observado por otros autores en MgO [150] y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [101]. Estos afirmaban que podía ser debido a que el daño que se producía en la estructura cristalina del material podría llegar a introducir cambios en las bandas excitónicas. En el caso que aquí se presenta se debe primero tener en cuenta que la asunción de un fondo lineal no es correcta lo que se pone de manifiesto en el ajuste realizado: los valores encontrados son correctos para todas las bandas excepto para la banda de los centros F para la cuál se ha obtenido una anchura la mitad de lo esperado. La conclusión inmediata que se obtiene de esto es que el ajuste es incorrecto siendo más incorrecto según nos acercamos a 190 nm. Lo que ocurre en realidad, como se verá en el próximo apartado, es que debajo de todo el espectro no hay un fondo lineal sino una banda de extinción asociada a coloides de aluminio.

## 5.5. COLOIDES.

### 5.5.1. Introducción.

De los resultados expuestos en 5.3. se llegó a la conclusión de que la aplicación de un campo eléctrico durante irradiación a temperaturas suficientemente altas tenía el efecto de aumentar la producción de centros  $F^+$ . En 5.4. se describió un experimento que tenía como objetivo el comprobar si este efecto del campo en el estado de carga de los centros  $F$  producía un aumento en la movilidad de las vacantes de oxígeno tal como ocurre en los haluros alcalinos. El resultado de este experimento fue positivo, y tras la observación de bandas de radioluminiscencia y de absorción asociadas a centros  $F_2$  se llegó a la conclusión de que, efectivamente, al aplicar un campo eléctrico durante irradiación la movilidad de las vacantes de oxígeno aumentaba hasta tal punto que éstas podían agregarse. Sin embargo de cómo continúa el proceso no se ha dicho nada .

Hodgson observó que la dependencia de la conductividad con temperatura y tasa de dosis debida al RIED seguía muy bien la teoría de Jain - Lidiard de formación de coloides por agregación de vacantes aniónicas durante irradiación y además observó en el microscopio óptico, en el volumen de las muestras irradiadas con campo eléctrico aplicado, agregados en forma de disco perpendiculares al eje  $c$  del cristal [45]. Asoció dichos agregados a la formación de coloides de aluminio. De los resultados obtenidos en este trabajo hasta ahora, resulta factible la formación de estos. Efectivamente, se sabe de los estudios realizados en los haluros alcalinos que un paso necesario para la formación de coloides metálicos por agregación de vacantes aniónicas es la formación de centros  $F_2$ . Una vez formados estos se formarán agregados mayores, centros  $F_3$ , a continuación  $F_4$  y así sucesivamente, por la llegada de nuevas vacantes . En el caso del zafiro, la zona donde se fueran agregando las vacantes de oxígeno acabaría siendo una zona donde sólo habría aluminio y finalmente ésta acabaría colapsando en aluminio metálico.

Han sido observados precipitados de aluminio en muestras de zafiro, irradiando con electrones en microscopios electrónicos de alto voltaje [151,94]. En todos los casos las muestras recibieron una dosis muy alta, a alta temperatura y muy alta tasa de dosis. G.P. Pells y D.C. Phillips [151] irradiaron zafiro con electrones de 1 MeV, a temperaturas entre 320 y 1070 K. Observaron agregados de aluminio de unos 6 nm a temperaturas de irradiación por encima de 870 K, a dosis por encima de 10 dpa y a un flujo de  $8 \times 10^{23}$  electrones/m<sup>2</sup>s. G.P. Pells y T. Shikama [94] también observaron agregados de aluminio irradiando zafiro con electrones de 1 MeV a temperaturas entre 880 y 1130 K y dosis entre 0.5 y 20 dpa.

## 5.RESULTADOS Y DISCUSION.

Para investigar cómo continuaba el proceso de agregación de vacantes de oxígeno, el cuál hemos visto que da lugar a la formación de centros tipo F<sub>2</sub>, se irradió una muestra de zafiro con campo eléctrico aplicado pero con valores de temperatura, tasa de dosis y dosis mucho menores que aquellos en los experimentos apuntados en el párrafo anterior ( $\leq 10^{-5}$  dpa). En este apartado se va a demostrar, a través de medidas de absorción óptica, que el proceso de agregación de vacantes de oxígeno al irradiar con campo eléctrico aplicado conduce finalmente a la formación de coloides de aluminio.

Los coloides metálicos, tal como se expone en 2.3, producen fenómenos de extinción óptica dando lugar a bandas cuyas características, como la anchura, altura y posición, está descrita por la teoría de Mie [76]. Las características de estas bandas dependen del número y tamaño de los coloides y esto a su vez dependen de las condiciones de irradiación tales como temperatura, tasa de desplazamientos y tasa de radiación ionizante.

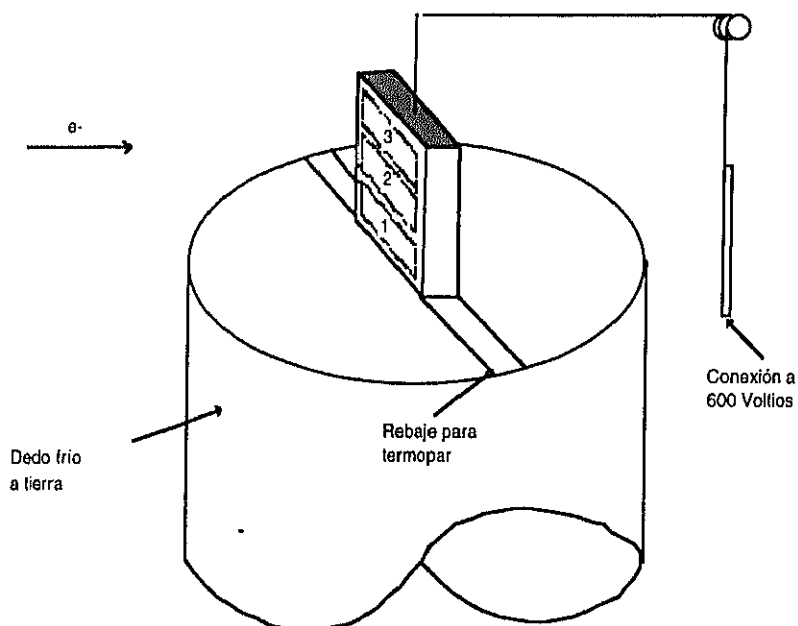
### 5.5.2. Procedimiento experimental.

Una muestra de  $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$  fue irradiada en una de las caras de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  con un haz de  $20 \mu\text{A cm}^{-2}$  a  $250^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Se depositaron por "sputtering" dos electrodos de platino en las dos caras de  $4 \times 1 \text{ mm}^2$ . Una de estas caras se encontraba colocada sobre el dedo frío de la cámara y eléctricamente a tierra mientras que en la otra se aplicaron 600 voltios por lo que durante irradiación la muestra estuvo sujeta a un campo eléctrico de  $150 \text{ kV/m}$ . Una vez irradiada fue llevada a un espectrofotómetro Perkin - Elmer 350 donde haciendo uso de una máscara de  $3 \times 1 \text{ mm}^2$ , se tomaron tres espectros de absorción, en tres zonas de la muestra donde las condiciones de irradiación, aunque nominalmente iguales, podían ser ligeramente diferentes. En la figura 5.5.1 se muestra el detalle de la muestra montada sobre el dedo frío y las tres zonas donde se realizaron las medidas ópticas.

Las diferencias entre las tres zonas de la muestra en la que se hicieron las medidas, aunque difíciles de evaluar cuantitativamente sí se pueden evaluar cualitativamente:

La temperatura a lo largo de la muestra no es igual en todas partes. Se espera que esté más fría en la zona en contacto con el dedo frío donde existe refrigeración. El termopar utilizado para medir la temperatura se encontraba en contacto térmico con una lámina de cobre enrollada alrededor de la punta del termopar por un lado y entre la muestra y el dedo frío por otro, por lo que la lectura de temperatura corresponde más bien a un límite por encima del cuál se encontraba la muestra durante irradiación.

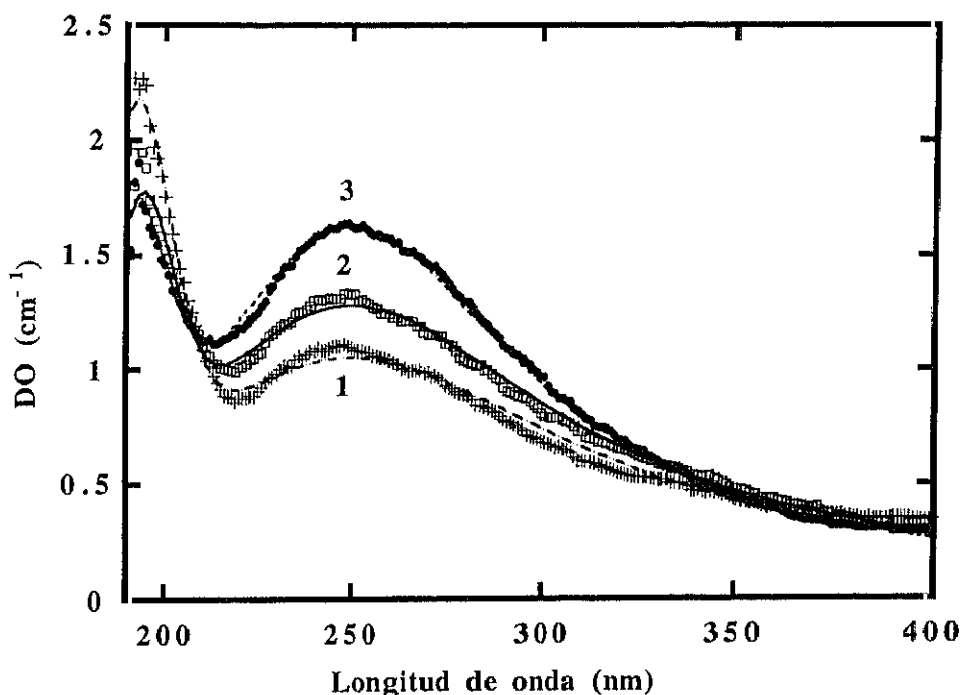
El haz no es exactamente uniforme en toda su sección. Por lo tanto no todas las zonas de la muestra recibieron la misma dosis.



**Figura 5.5.1.** Aquí se ha representado de forma esquemática la muestra montada sobre el dedo frío y las tres zonas donde se realizaron las medidas.

### 5.5.3. Resultados y discusión.

Los espectros de absorción obtenidos en las tres zonas donde se realizaron las medidas se muestran en la figura 5.5.2. Básicamente lo que se observa en cada una de estos espectros es una banda ancha alrededor de 250 nm y otra banda que sube hacia el ultravioleta. Los tres espectros se cruzan en 220 nm. Aunque la posición de la banda



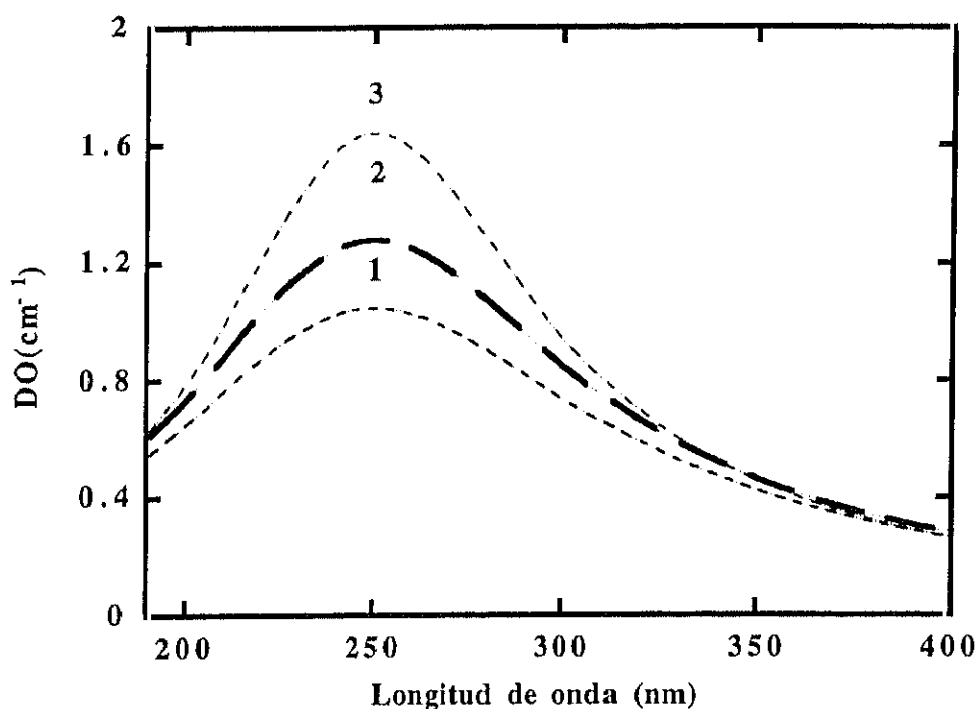
**Figura 5.5.2.** Espectros de absorción tomados en las tres zonas de la muestra tal como se describe en la figura 5.5.1. Junto a los puntos experimentales se muestran los ajustes realizados.

ancha no varía de forma apreciable sí lo hace la anchura de ésta de tal forma que cuanto más alta es la banda menor es su anchura.

El hecho de que la banda alrededor de 250 nm tenga una anchura que varía con la altura es consistente con la extinción óptica producida por coloides muy pequeños. El punto donde se cruzan, en 220 nm, es lo que se llama punto isobético y es característico de las bandas de absorción producidas por la presencia de coloides y el soluto asociado [75]. Al subir la banda del coloide la del soluto baja ya que el coloide se alimenta de éste. Al bajar el soluto y subir la banda del coloide también ésta se estrecha debido a que la anchura de la banda es inversamente proporcional al tamaño del coloide.

En la literatura no existe observación alguna de bandas de extinción asociadas a coloides de aluminio en zafiro. Sí existen sin embargo cálculos teóricos de éstas [152-154].





**Figura 5.5.3.** Aquí se muestran las tres bandas coloidales utilizadas en el ajuste en la figura anterior. Se puede apreciar fácilmente cómo al aumentar la altura de las bandas disminuye la anchura de éstas.

El máximo de la banda coloidal para coloides muy pequeños, según estos cálculos teóricos, se encuentra entre 274 y 218 nm según los diferentes autores. Estas diferencias se deben mayormente a las constantes ópticas utilizadas para el aluminio y para el zafiro. En nuestro caso utilizamos para el zafiro los valores del índice de refracción dados por la compañía que suministró el material, esto es Union Carbide.

Usando la teoría de Mie para la extinción de luz debida a la presencia de coloides muy pequeños junto con el modelo de Kreibig y Fragstein (ver apartados 2.3.2 y 2.3.3) se hizo un ajuste de los tres espectros. Este ajuste se hizo utilizando dos bandas: una para los coloides, que vendría dada por 2.3.2 y una gaussiana que diera cuenta del soluto. Los valores para la velocidad de Fermi junto con los de frecuencia de plasma al cuadrado y de colisión de los electrones de conducción para el aluminio, según el modelo de Drude, y que han sido utilizados para el ajuste, se muestran en la tabla 5.5.1 [78].

**Tabla 5.5.1. Valores correspondientes al aluminio utilizados para el ajuste mostrado en la figura 5.5.2.**

$V_F (10^8 \text{ cm sg}^{-1})$	$\omega_p^2 (10^{32} \text{ sg}^{-2})$	$\omega_o (10^{14} \text{ sg}^{-1})$
2.03	5.76	1.36

**Tabla 5.5.2. Valores para los coloides obtenido del ajuste mostrado en la figura 5.5.2.**

Curva	$R_c(\text{nm})$	$N_V(10^{-6})$	$N_c(10^{16} \text{ cm}^{-3})$
1	$0.487 \pm 0.005$	$2.20 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.02$
2	$0.534 \pm 0.003$	$2.45 \pm 0.01$	$0.72 \pm 0.02$
3	$0.653 \pm 0.002$	$2.60 \pm 0.01$	$1.25 \pm 0.01$

**Tabla 5.5.3. Valores para el soluto obtenido del ajuste mostrado en la figura 5.5.2.**

Curva	Posición (eV)	FWHM (eV)	Altura (DO/cm)
1	$6.43 \pm 0.01$	$0.66 \pm 0.02$	$1.60 \pm 0.01$
2	$6.39 \pm 0.01$	$0.62 \pm 0.02$	$1.12 \pm 0.01$
3	$6.45 \pm 0.01$	$0.64 \pm 0.02$	$1.07 \pm 0.01$

**Tabla 5.5.4. Valores obtenidos del ajuste mostrado en figura 5.5.5.**

Defecto	Posición (eV)	FWHM (eV)	Altura (DO/cm)
F	$6.05 \pm 0.01$	$0.51 \pm 0.01$	$0.324 \pm 0.004$
F <sup>+</sup>	$4.83 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.02$	$0.189 \pm 0.003$
F <sup>+</sup>	$5.45 \pm 0.01$	$0.47 \pm 0.04$	$0.154 \pm 0.004$

**Tabla 5.5.5. Valores asociados a la extinción Mie mostrada en la figura 5.5.4.**

$R_c(\text{nm})$	$N_V(10^{-6})$	$N_c(10^{16} \text{ cm}^{-3})$
$0.152 \pm 0.001$	$3.73 \pm 0.02$	$24 \pm 1$

El resultado de los ajustes realizados, junto con los puntos experimentales, se puede apreciar en la figura 5.5.2. En la figura 5.5.3 se han representado las tres bandas coloidales resultantes en cada uno de los ajustes. En la tabla 5.5.2 y 5.5.3 se muestran los valores obtenidos de los ajustes para coloides y soluto respectivamente. Se observa que al aumentar tanto el radio de los coloides como el número de estos disminuye la banda que se ha asociado al soluto. La posición del máximo de esta banda se encuentra entre 6.45 y 6.39 eV y su anchura total a la mitad del máximo (FWHM) entre 0.62 y 0.66 eV por lo que muy bien podría corresponder a una de los componentes de los centros  $F^+$  [104]. Una vez que se detectó la posible presencia de centros  $F^+$  se repitió el ajuste incluyendo las dos componentes asociadas a centros  $F^+$  restantes siendo el resultado que estas dos componentes no eran necesarias para realizar el ajuste. Sin embargo esto no descarta que la banda asociada al soluto no corresponda a centros  $F^+$ : existe evidencia tanto teórica como experimental de que en el zafiro, la altura relativa entre las tres bandas de absorción correspondientes a los centros  $F^+$  dependen del daño ocasionado alrededor del defecto [155]. En este caso al ser vacantes de oxígeno que se encuentran en equilibrio con la superficie coloidal deben encontrarse por fuerza en las cercanías de un coloide el cuál puede afectar la probabilidad de transición entre los diferentes estados electrónicos en el centro  $F^+$ . También podría ser una banda F, la cuál aparece desplazada debido a dificultades experimentales en esa zona del espectro.

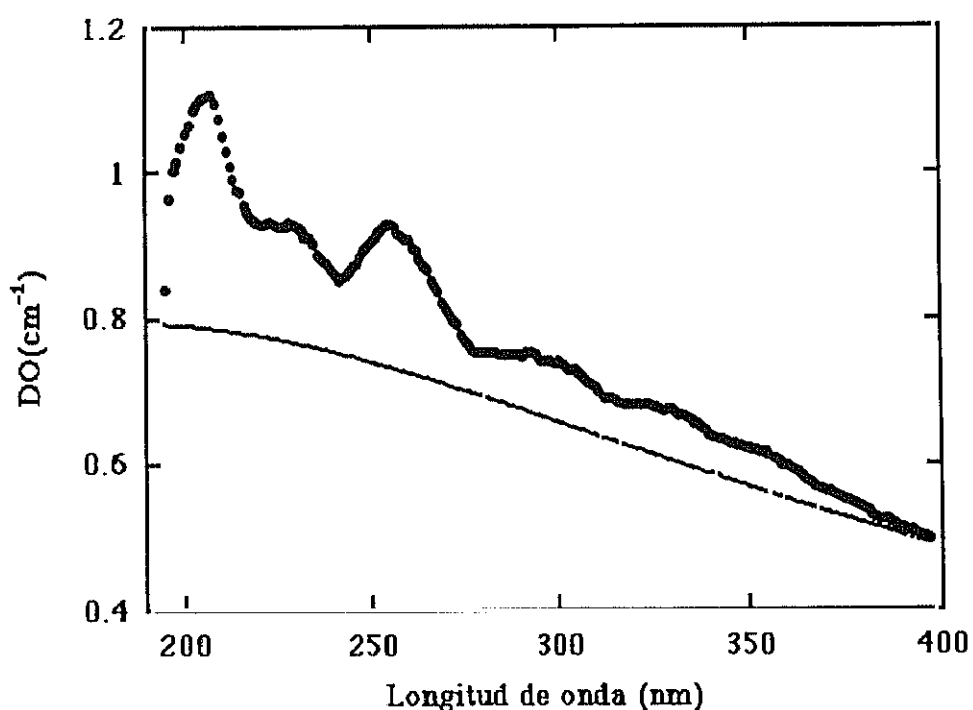


Figura 5.5.4. Este es el mismo espectro de absorción que se mostró en la figura 5.4.5 pero este vez el fondo se ha supuesto debido a extinción Mie.

En la tabla 5.5.2 vemos que en el interior de la muestra hay entre  $1.25$  y  $0.64 \times 10^{16}$  coloides/cm<sup>3</sup> de un tamaño ( $2R_C$ ) entre  $1.3$  y  $1$  nm. Si suponemos que el aluminio del coloide ha cristalizado en el sistema FCC con parámetro de red  $4.05 \text{ \AA}$  entonces cada coloide puede tener en su interior entre  $37$  y  $30$  átomos de aluminio.

Volvamos al espectro de absorción que se mostró en la figura 5.4.5. Este aparece montado en un fondo que en 5.4. se consideró en principio como una recta . Al hacer el ajuste de las bandas, la anchura obtenida para la banda F fue bastante menor de lo esperado. Para el resto de las bandas los valores encontrados estaban en acuerdo con los valores encontrados por otros autores y con lo encontrados en este mismo trabajo (véase 5.2 y 5.3). Una forma de explicar esta discrepancia puede estar en que el fondo que se asumía lineal no lo fuera en realidad. Aquella muestra fue irradiada a temperaturas similares a las que ha sido irradiada la muestra anterior en la que se ha observado extinción óptica debida a la presencia de coloides. Además, en esta muestra se produjeron fenómenos de agregación por lo que no resultaría descabellado pensar que podrían existir coloides muy pequeños debido a la agregación de unas pocas vacantes de oxígeno. Por lo tanto se volvió a realizar el ajuste, pero en este caso se mantuvieron los valores encontrados en el ajuste hecho en 5.4 para los centros tipo F<sub>2</sub> y se substituyó el fondo lineal por un fondo debido a extinción Mie. En las tablas 5.5.4 y 5.5.5 se muestran los resultados del ajuste para los centros F y F<sup>+</sup> y la extinción coloidal y en la figura 5.5.5 se muestra dicho ajuste junto con las bandas utilizadas. En la figura 5.5.4 se puede apreciar como en la región espectral donde se encuentran los F<sub>2</sub> la cola de la banda coloidal se asemeja perfectamente a una recta por lo que es correcta la asunción de que las bandas F<sub>2</sub> quedan inalteradas al cambiar el fondo. El valor encontrado para la anchura de la banda F está en buen acuerdo con el encontrado en 5.2, por lo que parece que un fondo como el que se muestra en la figura 5.5.4 es el más adecuado. Merece la pena destacar que el tamaño del coloide en este caso, tal como se muestra en la tabla 5.5.5, es de unos  $3 \text{ \AA}$ . Aunque parece un resultado absurdo, no lo es si consideramos que debemos tener coloides de un tamaño no mucho mayor que la dimensión de un centro F<sub>2</sub> y que además los resultados que se obtengan del modelo de Kreibig y Fragstein se deben interpretar más bien como órdenes de magnitud.

El espectro de absorción mostrado en la figura 5.5.4 nos ofrece un cuadro bastante completo del inicio de la degradación del material: junto a las bandas asociadas a las vacantes de oxígeno aparecen centros F<sub>2</sub> fruto de la agregación de éstas y por debajo, un fondo asociado a agregados de mayor tamaño.

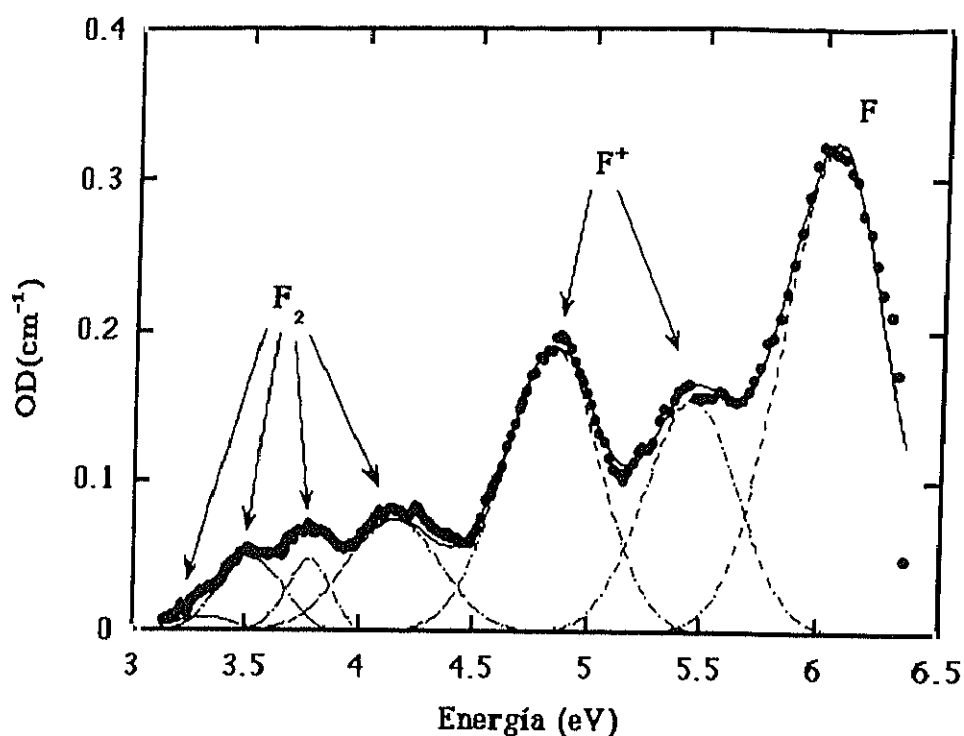


Figura 5.5.5. Bandas utilizadas para el ajuste del espectro mostrado en la figura anterior. Se muestran los puntos experimentales menos el fondo debido por extinción Mie junto a la curva resultante del ajuste.

En 5.5.3 se vio que al irradiar con campo eléctrico aplicado se producía un crecimiento anómalo de los centros  $F^+$  en relación al de los centros  $F$  a temperaturas por encima de  $150^\circ\text{C}$ . Para que esto ocurra, necesariamente el electrón sobrante debe quedar atrapado en algún lugar. Este lugar podría ser los mismos coloides ya que los aluminios se encuentran como  $\text{Al}^{3+}$  en la red por lo que una vez que se encuentren en fase metálica se podrán incorporar al coloide tres electrones por cada átomo de aluminio que el coloide contenga en su interior (lo mismo ocurre en la formación de coloides bajo irradiación en  $\text{ClNa}$ : en el cloruro de sodio los iones se encuentran como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Al producirse los coloides metálicos el sodio en estos pasa a estar como  $\text{Na}^0$  y por otro lado se forman burbujas de gas de  $\text{Cl}$ )

Concluyendo:

Irradiando zafiro con campo eléctrico aplicado de 150 kV/m, a una temperatura de aproximadamente 250 °C, a una tasa de dosis de 7kGy/s y  $10^{-9}$  dpa/s durante tres horas, se han producido coloides de aluminio. Las condiciones en las cuáles otros autores [151,94] han observado coloides son mucho más severas. La aplicación de campo eléctrico tiene por lo tanto un efecto en los defectos generados por irradiación muy espectacular. La forma en que el campo produce tal efecto no parece en absoluto evidente y desde luego resulta muy intrigante. En el próximo apartado se va a dar un modelo capaz de explicar el por qué la aplicación de un campo eléctrico durante irradiación tiene consecuencias tan catastróficas.

Hay que destacar que ésta ha sido la primera vez que se han observado bandas de extinción Mie asociadas a coloides de aluminio en zafiro. Además, al aparecer las vacantes de oxígeno como soluto en los espectros de absorción resulta evidente que los coloides se forman debido a la agregación de las vacantes de oxígeno.

## 5.6. MODELO DEL EFECTO DEL CAMPO.

### 5.6.1. Introducción.

A pesar de que llegados a este punto se conocen diferentes aspectos del efecto de la aplicación de campo eléctrico durante irradiación, todavía no se ha dado una explicación convincente de por qué al irradiar zafiro con un campo eléctrico aplicado las vacantes de oxígeno aparecen como centros  $F^+$  en lugar de como centros  $F$ , moviéndose y agregándose dando lugar a la formación de coloides. La dificultad en encontrar una explicación básicamente reside en el hecho de que el campo es extremadamente pequeño comparado con las fuerzas interatómicas a distancias de angstroms.

Han sido propuestas diferentes explicaciones sobre cómo podría producirse el fenómeno [156]. Podría estar relacionada con el hecho de que los pares electrón-hueco generados durante irradiación son separados por el campo eléctrico aplicado, evitando su recombinación. También, en el mismo trabajo al que se hace referencia, se propone que la recombinación entre centros  $F$  e intersticiales oxígeno es inhibida por el campo. Finalmente se sugiere que la polarización de agregados por el campo eléctrico aplicado podría favorecer la captura de centros  $F$  o intersticiales.

En las explicaciones mostradas en el párrafo anterior el campo eléctrico necesario para producir RIED (del orden de 50 kV/m) debe competir con fuertes campos electrostáticos dentro del cristal, lo que hace que cualquiera de estas explicaciones sea muy improbable.

Ahora consideremos un cristal de zafiro, que contiene del orden de  $10^{15}$  vacantes de oxígeno por  $\text{cm}^3$  producidos por efecto de la radiación. Por efecto de la radiación ionizante los electrones localizados en estas vacantes de oxígeno pueden pasar a la banda de conducción como ha sido mostrado en 5.1. Si durante irradiación se aplica un campo eléctrico, estos electrones en la banda de conducción serán acelerados y la probabilidad de que sean atrapados al pasar por las inmediaciones de una segunda vacante de oxígeno disminuye debido al aumento de velocidad del electrón. Si suponemos que la vacante de oxígeno ionizada atrae al electrón que se mueve en la banda de conducción según un potencial coulombiano y que el electrón pasa a una distancia de ésta que es la mitad de la distancia media entre vacantes resulta bastante sencillo calcular cuál debe ser el campo eléctrico mínimo necesario para que la vacante ionizada, es decir un centro  $F^+$ , no atrape al electrón. Si existen en el cristal del orden de  $10^{15}$  vacantes por  $\text{cm}^3$ , la distancia media entre éstas es de aproximadamente 1000 Å. El electrón no será atrapado cuando se verifique la desigualdad:

$$qEd \geq \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (5.6.1)$$

donde  $r=d/2$ , siendo  $d$  la distancia media entre vacantes y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del zafiro. Esta desigualdad nos da un valor del campo de 361kV/m. Este valor, aunque todavía superior, es del mismo orden de magnitud que el campo necesario para producir el RIED.

Partiendo de la idea de que la sección eficaz para que se produzca el atrapamiento de un electrón por un centro  $F^+$  disminuye al aumentar la velocidad del electrón, se va a desarrollar un modelo capaz de explicar los fenómenos observados en la irradiación de zafiro con un campo eléctrico aplicado. En el siguiente apartado se describe y plantean los principios básicos del modelo. En el tercer y cuarto apartado se muestran los cálculos realizados basados en el modelo descrito. En el último apartado se hace una discusión de los resultados.

### 5.6.2. Descripción y principios básicos del modelo.

Vamos a adoptar una simplificación de uso muy común en el estudio de los fenómenos de transporte en semiconductores, que consiste básicamente en considerar un cristal de zafiro con vacantes de oxígeno en su interior como un medio semicontinuo de constante dieléctrica  $\epsilon$  en cuyo interior se encuentran las vacantes de oxígeno, las cuáles pueden tener atrapados dos, uno o ningún electrón.

Durante irradiación, hemos visto que se está produciendo continuamente el proceso



El electrón procedente del proceso 5.6.2 pasa a la banda de conducción del cristal por donde se mueve hasta que es atrapado por otra vacante ionizada (para simplificar estamos considerando que sólo existen vacantes de oxígeno como defectos en el cristal; una vez obtenidos los resultados para esta generalización se discutirán casos más generales y realistas). Si existe campo eléctrico aplicado el electrón se verá arrastrado por éste aumentando su velocidad.

En general se tiene una densidad de electrones en la banda de conducción muy baja y por lo tanto podemos tratar estos electrones en la banda de conducción como un



sistema al que se le puede aplicar la teoría cinética. En realidad hacemos una aproximación semiclásica pues asumimos que los electrones pueden quedar atrapados en una vacante de oxígeno y pasar por efecto de la radiación ionizante a la banda de conducción, concepto proveniente de la teoría cuántica de sólidos, pero la dinámica de los electrones en la banda de conducción y el efecto de la temperatura en estos reciben un tratamiento clásico.

Suponemos que el tiempo en que ocurren los procesos electrónicos que aquí se discuten es suficientemente corto como para que la variación de la densidad de vacantes de oxígeno por efecto de los desplazamientos sea despreciable.

Así, los principios básicos del modelo que se va a desarrollar son los siguientes:

1. Durante irradiación se está produciendo continuamente el proceso 5.6.2, donde un electrón pasa a la banda de conducción del cristal quedando una vacante ionizada.
2. Las vacantes de oxígeno ionizadas atraerán los electrones que se muevan en la banda de conducción según un potencial coulombiano.
3. La densidad de electrones en la banda de conducción provenientes del proceso 5.6.2. es suficientemente baja como para que sea aplicable la teoría cinética.
4. El efecto del medio cristalino viene caracterizado por la constante dieléctrica de éste y por la movilidad del electrón en la banda de conducción, determinado por la estructura de bandas del cristal.

### 5.6.3. Cálculo de la función de distribución.

Fijemos nuestra atención ahora en una vacante cualquiera en un cristal de zafiro que se encuentra en un lugar del cristal  $\vec{R}$ . Si la distancia media entre vacantes es  $d$  a cada vacante le asignamos en promedio un volumen  $d^3$ . Durante irradiación, los electrones que han pasado a la banda de conducción, por efecto de la radiación ionizante, estarán continuamente entrando en zonas del espacio de volumen  $d^3$  asignadas a una vacante y saliendo de otras. Nuestro objetivo es calcular una función,  $f_{\vec{R}}(v)$ , que de cuenta de la distribución de velocidades de los electrones en la banda de conducción que entran en una zona de volumen  $d^3$  que corresponde a una vacante cualquiera en un lugar del cristal  $\vec{R}$  en función de la temperatura y del campo eléctrico aplicado.

## 5.RESULTADOS Y DISCUSION.

La primera simplificación consiste en asumir que el efecto de la temperatura en la energía cinética de los electrones se puede obtener, en primera aproximación, del principio de equipartición [157], al ser aplicable la teoría cinética

$$\frac{1}{2}m\langle v_T^2 \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (5.6.3)$$

Así consideramos que la velocidad total de un electrón será la suma de la velocidad adquirida a partir del campo eléctrico y la obtenida térmicamente:

$$\vec{v} = \vec{v}_T + \vec{v}_E \quad (5.6.4)$$

donde  $\vec{v}_E$  es el vector velocidad asociado a la aceleración del electrón por el campo eléctrico y cuyo módulo se obtiene de la expresión

$$qEs = \frac{1}{2}m^*v_E^2 \quad (5.6.5)$$

s es la distancia durante la cuál el electrón es acelerado y  $m^*$  es la masa efectiva del electrón en el cristal. De 5.6.4

$$v^2 = v_T^2 + v_E^2 + 2\vec{v}_T \cdot \vec{v}_E \quad (5.6.6)$$

La dirección del vector  $\vec{v}_T$  es en principio aleatoria y por lo tanto promediando

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_T^2 \rangle + \langle v_E^2 \rangle + \langle 2\vec{v}_T \cdot \vec{v}_E \rangle = \langle v_T^2 \rangle + v_E^2 \quad (5.6.7)$$

y haciendo uso de 5.6.3 y 5.6.5

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} + \frac{2qEs}{m^*} \quad (5.6.8)$$

A continuación pasamos directamente al cálculo de  $f_{\vec{R}}(v)$ , que es la probabilidad de que llegue a una vacante ionizada en un lugar del cristal  $\vec{R}$  un electrón moviéndose por la banda de conducción con una velocidad  $v$ . La velocidad de un electrón al pasar por la vacante ionizada dependerá de su historia. Concretamente a una temperatura determinada  $T$ , para que un electrón alcance una velocidad  $v$ , tendrá que haber sido acelerado por el campo exterior aplicado durante una distancia  $s$  suficientemente larga. En su trayectoria el electrón atravesará regiones del espacio cristalino de volumen  $d^3$  adscritas a otras vacantes ionizadas las cuáles podrán atraparlo. La función  $f_{\vec{R}}(v)$  vendrá determinada por

la probabilidad de que un electrón haya atravesado un espacio de longitud  $s$ , necesario para adquirir una velocidad  $v$ , sin ser atrapado por las diferentes vacantes ionizadas que encuentre a su paso. Sea  $s=nd$  donde  $n$  es un número entero, entonces

$$f_{\bar{R}}(v) = \left(1 - \sum_{k=1}^{n-1} P_k\right) * \Theta\left(1 - \sum_{k=1}^{n-1} P_k\right) \quad (5.6.9)$$

donde  $P_k$  es la probabilidad de que un electrón moviéndose en la banda de conducción sea atrapado por una vacante ionizada después de haber sido acelerado durante una distancia  $kd$ . Se ha utilizado la función escalón de Heaviside  $\Theta(x)$  para tener en cuenta que la función  $f_{\bar{R}}(v)$  debe estar comprendida entre 0 y 1.

Elegimos el sistema de coordenadas espaciales de tal forma que la dirección del campo es por ejemplo la OX. Un electrón al ser acelerado por el campo eléctrico atravesará, al pasar a una distancia de máxima aproximación de cada vacante ionizada, un plano de superficie  $d^2$  adscrito a cada una de dichas vacantes. Si suponemos que la vacante ionizada atrae al electrón según un potencial coulombiano, el electrón será atrapado por ésta cuando se verifique la desigualdad

$$\frac{1}{2}mV^2 \leq \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (5.6.10)$$

donde  $r$  es la distancia de máxima aproximación del electrón a la vacante y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del zafiro. Por lo tanto la sección eficaz para que se produzca el proceso es

$$\sigma_1 = \pi r^2 = \pi \left( \frac{2q^2}{m\epsilon V^2} \right)^2 \quad (5.6.11)$$

donde  $v^2$  vendrá dado por 5.6.8.

La probabilidad de que el electrón sea atrapado será igual al cociente de la sección eficaz y la superficie  $d^2$ .

$$P_1 = \frac{\sigma_1}{d^2} = \frac{\pi}{d^2} \left[ \frac{2\bar{q}^2}{m\epsilon \left( \frac{3kT}{m} + \frac{2qEd}{m^*} \right)} \right]^2 \quad (5.6.12)$$

Y por lo tanto para  $P_k$  se tiene la expresión general

$$P_k = \frac{\pi}{d^2} \left[ \frac{2q^2}{m\epsilon \left( \frac{3kT}{m} + \frac{2qEkd}{m} \right)} \right]^2 \quad (5.6.13)$$

#### 5.6.4. Cálculo del tiempo de vida media de los centros $F^+$ .

La función de distribución de velocidades calculada en el apartado anterior nos va a servir como herramienta para conocer el efecto en las vacantes de oxígeno al ser acelerados los electrones en la banda de conducción. En principio, en este modelo, el tiempo de vida media de una vacante de oxígeno ionizada, un centro  $F^+$ , dependerá de la probabilidad que tenga de atrapar los electrones que se muevan en la banda de conducción y de la velocidad de estos la cuál viene dada por la función de distribución de velocidades calculada en el apartado anterior.

Supongamos que una vacante en una posición  $\vec{R}$  del cristal pierde un electrón por efecto de la radiación ionizante; lo que queremos saber es cuánto tiempo tardará en atrapar de nuevo un electrón. Este tiempo debe ser proporcional al número medio de electrones que pasen por la vacante ionizada y no sean atrapados. La probabilidad de que un electrón que pasa por las inmediaciones de una vacante ionizada no sea atrapado es

$$P = 1 - \frac{\sigma(v^2)}{d^2} \quad (5.6.14)$$

donde  $\sigma(v^2)$  viene dado por la expresión 5.6.11 y  $v^2$  por 5.6.8. El tiempo de vida media que buscamos será proporcional el producto de la función de distribución de las velocidades con que llegan los electrones a la vacante ionizada por la probabilidad de que no sean atrapados. Por lo tanto

$$\tau \propto \sum_{k=1}^{\frac{R_x}{d}} f_{\vec{R}}(v^2(k-1)) * \left( 1 - \frac{\sigma(v^2(k))}{d^2} \right) \quad (5.6.15)$$

y haciendo uso de 5.6.9

$$\tau \propto \sum_{k=1}^{\frac{R_t}{d}} \left\{ \left[ \left( 1 - \sum_{j=0}^{k-1} P_j \right) * \Theta \left( 1 - \sum_{j=0}^{k-1} P_j \right) \right] * [1 - P_k] \right\} \quad (5.6.16)$$

Dando la distancia media entre vacantes ionizadas  $d$  en Å, la temperatura en grados centígrados y el campo en kV/m,  $P_j$  se escribe en la forma:

$$P_j = \frac{1.057 * 10^{12}}{d^2} \left[ \frac{1}{4.14(T + 273) + 3.204 * 10^{-3} \left( \frac{m}{m^*} \right) d E_j} \right]^2 \quad (5.6.17)$$

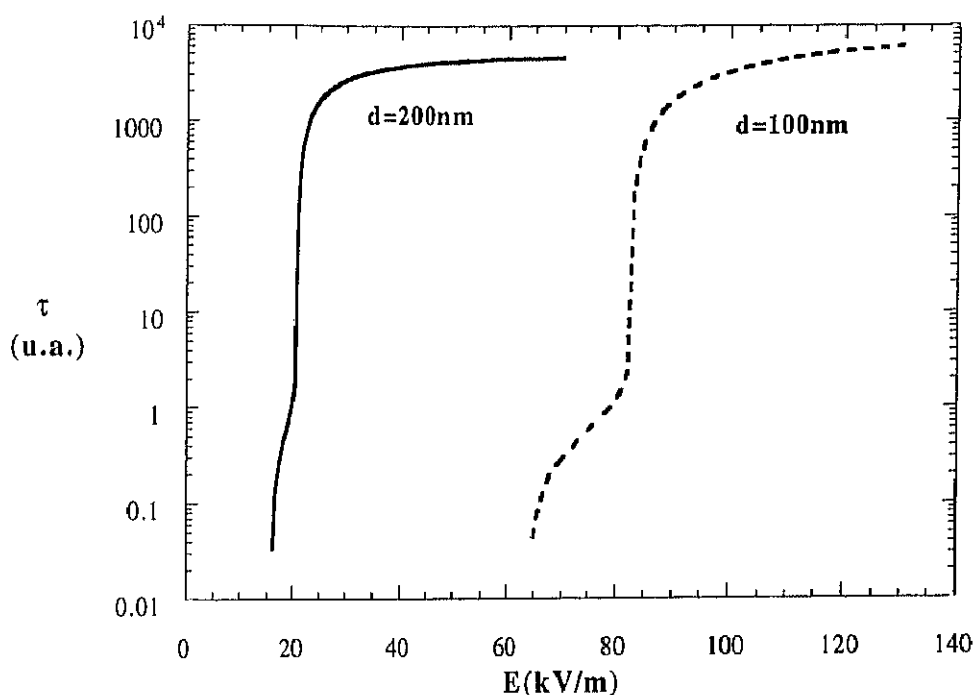
La expresión obtenida para  $\tau$  parece bastante complicada a simple vista, sin embargo el cálculo numérico de ésta se puede llevar a cabo con relativa sencillez. Con la ayuda de un Macintosh Ilvx se realizó dicho cálculo. Los resultados de éste se muestran y discuten en el siguiente apartado.

#### 5.6.5. Cálculo numérico de $\tau$ .

En la figura 5.6.1. se muestra el valor calculado de  $\tau$  en función del campo eléctrico aplicado para muestras de tamaño de 1mm, y temperatura -273 °C. Como valor de  $m^*/m$  se ha utilizado 0.2 [158]. El cálculo se realizó para una distancia media entre centros  $F^+$  de 100 y 200 nm que corresponden a los valores típicos encontrados, por medio de la ecuación de Smakula, en los espectros de absorción óptica realizados en este mismo trabajo.

En ambos casos,  $d=100$  nm y  $d=200$  nm, se observan dos umbrales de campo eléctrico. En la figura 1.3.5. se muestra la dependencia de la conductividad con el campo eléctrico aplicado observada por Hodgson experimentalmente, vemos que tiene un aspecto extraordinariamente similar a lo que se muestra en la figura 5.6.1. tanto en la forma como en los órdenes de magnitud. Tal similitud indica que el modelo es esencialmente correcto.

En la figura 5.6.1 se aprecia que a mayor distancia entre vacantes de oxígeno ionizadas menor es el campo necesario para producir el efecto. Esto se comprende si pensamos que el campo debe acelerar los electrones para que alcancen velocidad suficiente para no ser atrapados y esto, para un campo dado, vendrá determinado por la distancia entre centros  $F^+$ .



**Figura 5.6.1.** Dependencia del tiempo de vida media de un centro  $F^+$  en función del campo eléctrico aplicado.

En la figura 5.6.2. se muestra juntos los resultados para temperaturas de  $-273$  y  $0^\circ\text{C}$ , donde se puede apreciar que el aumento de temperatura favorece el efecto del campo al aumentar la energía cinética de los electrones.

Vemos en la figura 5.6.2 que el tiempo de vida media de un centro  $F^+$  puede aumentar incluso más que un factor 1000 al aplicar un campo eléctrico de  $100\text{ kV/m}$ . La cuestión ahora es cómo tal aumento en la vida media de los centros  $F^+$  puede conducir a los fenómenos de agregación mostrados en 5.4 y 5.5. Es sabido que en los haluros alcalinos la movilidad de las vacantes depende fuertemente del estado de carga de éstas [159-161]. Respecto a los óxidos, ha sido apuntado por Choi y Takeuchi [111] una diferencia fundamental entre estos y los haluros alcalinos y es que las fuerzas electrostáticas existentes en el interior del cristal son mucho mayores en los óxidos que en los haluros alcalinos, por lo que es de esperar que la barrera energética que tenga que superar la vacante aniónica para moverse sea mayor en el caso de los óxidos.

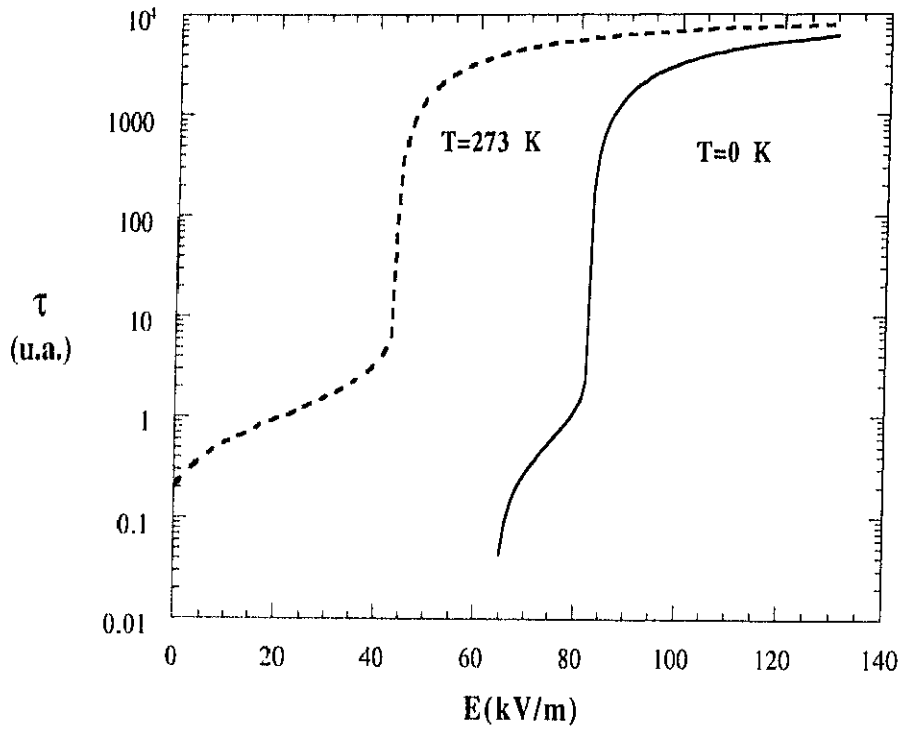


Figura 5.6.2. Tiempo de vida media de un centro  $F^+$  a dos temperaturas diferentes.

Por ejemplo, la energía de migración en los haluros alcalinos para la vacante aniónica suele estar comprendida entre 0.2 y 1 eV [162-166] mientras que esta misma energía en el caso de MgO está comprendida entre 1.7 y 3.8 eV según los autores [167].

La frecuencia de salto activado térmicamente de una vacante viene dado por la expresión [168,169]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (5.6.18)$$

donde  $E_m$  es la barrera que debe superar la vacante. Durante irradiación una vacante de oxígeno puede ser ionizada y entonces existirá la posibilidad de que se mueva. Obviamente no podrá moverse si se verifica la desigualdad:

$$\frac{1}{\Gamma} \gg \tau \quad (5.6.19)$$

Cuando no se aplica campo eléctrico durante irradiación no se observa agregación de vacantes de oxígeno, por lo que se supone se verifica 5.6.19. Según el modelo propuesto, al aplicar un campo eléctrico de unos 100 kV/m,  $\tau$  aumenta un factor mayor que 1000 por lo que es posible que ya no se verifique 5.6.19, o en otras palabras: *al aplicar un campo eléctrico durante irradiación el tiempo de vida media de una vacante de oxígeno ionizada aumenta suficientemente como para que ésta tenga tiempo de saltar antes de atrapar un electrón.* Por otro lado al aumentar el tiempo que la vacante de oxígeno se encuentra como  $F^+$  también aumenta la probabilidad de que ésta se ionice nuevamente pasando a estar como  $F^{2+}$ .

En este modelo la dependencia de  $\tau$  con la velocidad del electrón va como  $v^2$  lo que coincide con el experimento de Hodgson [39], en el cuál observó que el RIED se producía con campos alternos y a frecuencias que implicaban que el mecanismo que producía el efecto debía operar en tiempos muy inferiores a  $4 \times 10^{-9}$  segundos. En el modelo aquí propuesto el tiempo típico en el cuál debe operar el mecanismo que produce el RIED es el que tarde un electrón en la banda de conducción acelerado por un campo de unos 100 kV/m en recorrer la distancia media que separe dos centros  $F^+$ , digamos unos 100nm:

$$t = \sqrt{\frac{2d}{a}} ; \quad qE = m^*a \quad \Rightarrow \quad t = \sqrt{\frac{2dm^*}{qE}} \quad (5.6.20)$$

De las expresiones 5.6.20 se obtiene un valor de  $t$  del orden de  $10^{-12}$  segundos, lo que es consistente con el valor encontrado por Hodgson en el sentido de que es inferior al límite encontrado por él.

Ha sido observado en las medidas de RIED en alúminas de diferente pureza que en los materiales con mayor contenido de impurezas la degradación eléctrica tardaba más tiempo en producirse e incluso en algunos casos no era observada degradación en absoluto[47,48]. Dentro del modelo que aquí se propone se puede entender el efecto de las impurezas. Básicamente se produce el efecto debido a que los electrones en la banda de conducción son acelerados por el campo eléctrico aplicado adquiriendo velocidad suficiente para no ser atrapados posteriormente. Ahora bien, la presencia de impurezas en el material puede alterar notablemente la dinámica de los electrones en la banda de conducción. Por ejemplo, un electrón que ha sido acelerado por el campo eléctrico aplicado, podría encontrar en su trayectoria una impureza y a través de una colisión inelástica entragar parte de la energía adquirida a partir del campo a dicha impureza con lo cuál disminuiría la velocidad del electrón y quedaría así suprimido el efecto del campo.



También coincide el modelo con la observación experimental de Hodgson de que para que se produzca el RIED es necesario tanto la producción de desplazamientos como la deposición de energía en forma de ionización (véase 1.3.1).

En este modelo se han realizado simplificaciones más que notables: el papel del cristal únicamente aparece a través de  $m^*$  y  $\epsilon$  y no se han tenido en cuenta otro tipo de interacciones que no sean las de atracción coulombiana por las vacantes ionizadas, sin embargo el resultado obtenido se puede considerar satisfactorio sobre todo al ser capaz de reproducir la dependencia con el campo de la conductividad encontrada experimentalmente por Hodgson y también por ser capaz de dar una explicación coherente del efecto del campo.

## 5.7. PAPEL JUGADO POR LOS COLOIDES EN EL RIED.

### 5.7.1. Configuración de defectos extendidos.

La observación experimental de coloides de aluminio en muestras irradiadas con campo eléctrico aplicado, nos lleva a plantearnos si el aumento observado en la conductividad eléctrica podría ser debido a la presencia de estos. De hecho, Hodgson observó que la conductividad observada en muestras irradiadas a diferentes temperaturas y tasas de dosis seguía con gran exactitud el modelo de Jain - Lidiard para el crecimiento de coloides producidos durante irradiación en los haluros alcalinos tal cómo se mostró en el capítulo 1.

Se espera que la conductividad debida a la presencia de coloides en un aislante sea proporcional a  $\exp(-(\phi-\chi)/kT)$  [85] donde  $\phi$  es la función de trabajo del metal del que está hecho el coloide y  $\chi$  es la afinidad electrónica del aislante. En nuestro caso la función de trabajo del aluminio es 4.28 eV [170] y la afinidad electrónica de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es 1 eV [171], luego la diferencia de estas dos, es decir, la energía de activación es 3.28 eV. Al representar el logaritmo de la conductividad frente a  $1/T$  se debería obtener una recta de pendiente 3.28 eV. Si se observan los datos experimentales se comprueba que los resultados son marcadamente diferentes a esta predicción. No sólo la energía de activación es mucho menor, entre 0.32 y 0.17 eV como se puede apreciar en la figura 1.2.6., sino que además, disminuye con el tiempo de irradiación. Tal cambio en la energía de activación sugiere que la interfase existente entre el coloide y el aislante debe evolucionar con tiempo de irradiación de tal manera que introduce una disminución en la energía necesaria para que un electrón que se encuentra en el coloide pueda pasar a la banda de conducción del aislante.

G.P. Pells encontró, midiendo con un microscopio electrónico de transmisión en una muestra en la cuál se había producido degradación eléctrica regiones de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el interior de la matriz de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [172]. Es decir, existían regiones en el material donde se había producido un cambio de fase. Tal cambio de fase  $\alpha$  a fase  $\gamma$  se puede producir o bien por un exceso de átomos de oxígeno o bien por falta de átomos de aluminio.

Es fácil ver que la configuración más probable en que se pueden encontrar los dos tipos de defectos extendidos encontrados experimentalmente, coloides y fase  $\gamma$ , es la que se muestra en la figura 5.7.1, es decir, la fase  $\gamma$  como interfase entre el coloide y la fase  $\alpha$ .

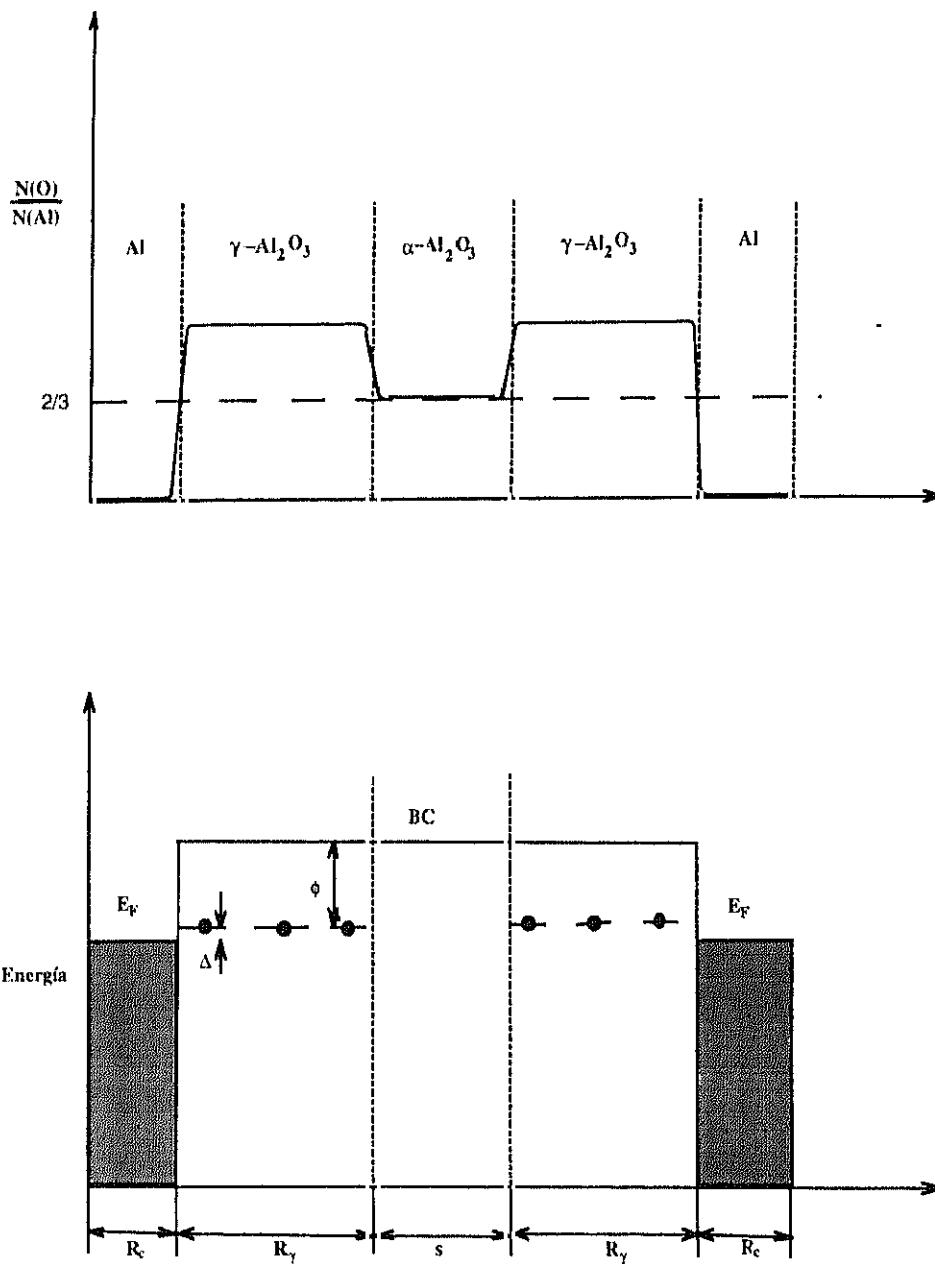


Figura 5.7.1. Representación esquemática de  $N(O)/N(Al)$  en las diferentes fases y el correspondiente diagrama de energías.

En efecto, cuando los agregados de vacantes de oxígeno sean suficientemente grandes colapsarán los iones de aluminio produciéndose coloides de aluminio como se ha mostrado en 5.4 y 5.5. Alrededor del coloide quedará una zona rica en oxígeno procedente del mismo coloide de aluminio, donde antes había  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este exceso de

oxígeno alrededor del coloide de aluminio puede inducir un cambio de fase alfa a gamma y a su vez servir como sumidero para los intersticiales oxígeno generados durante irradiación. Esto está en acuerdo con los resultados encontrados en las irradiaciones con campo a 200 °C donde el crecimiento de la radioluminiscencia asociada a los centros  $F^+$  parecía consistente con la formación de coloides que de alguna forma debían actuar como sumideros para los intersticiales oxígeno.

### 5.7.2 Aumento de la conductividad debida a la presencia de coloides e interfase.

En este apartado se va a desarrollar un modelo que nos permita estimar valores de la conductividad partiendo del conocimiento del proceso que actualmente tenemos, para ser comparados con los valores encontrados experimentalmente. La configuración, que los resultados experimentales nos indican que tenemos en alúmina que ha sufrido degradación eléctrica es la mostrada en la figura 5.7.1. Debemos primeramente hacer consideraciones acerca del tamaño de las diferentes fases y también establecer la posible configuración en un diagrama de energías.

Se puede estimar cuál es el tamaño relativo entre el coloide y la interfase que lo rodea. Teniendo en cuenta que por cada dos átomos de aluminio se tienen tres de oxígeno, si se forma un coloide de "N" iones aluminio,  $3/2N$  oxígenos se deberán colocar en la interfase. Además, por cada vacante de oxígeno que queda atrapado en el coloide un oxígeno intersticial deberá ir a parar a la interfase. Por lo tanto por cada "N" aluminios en coloides se tendrán "3N" oxígenos que van a parar a la fase  $\gamma$ .

Cuando a una celda unidad de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que contiene 68 iones, se le añaden 2.7 oxígenos se produce el cambio a fase  $\gamma$ . Por otro lado, el aluminio cristaliza en sistema FCC con parámetro de red 4.05 angstroms y el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contiene  $12 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup> por lo que se verifican las relaciones para el volumen del coloide e interfase :

$$V_c = \frac{N}{4} \times (4.05)^3 \text{ \AA}^3$$

$$V_\gamma = \frac{3N}{2.7} \times \frac{64}{12} \times 100 \text{ \AA}^3 \quad (5.7.1)$$

y por lo tanto

$$\frac{V_c}{V_\gamma} = 2.8 \times 10^{-2} \Rightarrow R_\gamma \approx 2R_c \quad (5.7.2)$$

En definitiva lo que se pretende saber es cómo un electrón que se encuentra en el volumen de un coloide puede llegar a otro coloide, desde éste a un tercero y así sucesivamente de tal forma que pueda atravesar la muestra completa. En la figura 5.7.1 se ha dibujado el diagrama de bandas para dos coloides con sus respectivas interfases y separados por la fase  $\alpha$ . Una diferencia importante en el diagrama de bandas entre las dos fases es la banda excitónica, según algunos autores [173] o asociadas a defectos que aparecen en el cambio de fase según otros [174,175], situada 3 eV por debajo de la banda de conducción en la fase  $\gamma$ . El salto energético que tendría que dar un electrón para pasar del nivel de Fermi en el coloide de aluminio a dicho nivel de energía en la interfase sería  $4.28 - 4 = 0.28$  eV mucho menor que los 3.28 eV que necesitaría para pasar a la banda de conducción. Una vez en uno de estos defectos el electrón podría moverse de defecto en defecto por efecto túnel hasta la frontera con la fase  $\alpha$ . En ésta ya no existen estos estados a 3 eV por debajo de la banda de conducción. El electrón puede atravesar la fase  $\alpha$  siendo promocionado térmicamente a la banda de conducción, lo cuál es muy improbable a temperaturas entre 20 y 600°C. Finalmente puede atravesarla por efecto túnel que, como veremos, es el caso.

Por lo tanto nos planteamos un modelo en el cuál los electrones pasan desde una zona gamma a la siguiente zona gamma a través de la fase alfa por efecto túnel, desde un nivel energético donde se encuentran por emisión termoiónica desde el coloide de aluminio.

La probabilidad de que un electrón pase por efecto túnel una barrera de potencial tal como la mostrada en la figura 5.7.1 viene dado por la expresión [176]:

$$D(E_x) = \exp \left[ - \left( \frac{4\pi}{h} \right) \int_0^s \{ 2m(\phi(x) - E_x) \}^{1/2} dx \right] \quad (5.7.3)$$

donde  $E_x = (mv_x^2)/2$  y "s" es la anchura de la barrera. El efecto túnel puede transferir  $N_1$  electrones /  $\text{cm}^2$  s digamos desde la izquierda y  $N_2$  desde la derecha, siendo la corriente observable  $N = N_1 - N_2$ .

En este caso

$$\phi(x) - E_x = \varphi - \frac{eVx}{s} \quad (5.7.4)$$

de donde se tiene que

$$\sqrt{2m} \int_0^s (\phi(x) - E_x)^{1/2} dx = \sqrt{2m\phi} \frac{2s\phi}{3eV} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{eV}{\phi} \right)^{3/2} \right] \quad (5.7.5)$$

por lo que el coeficiente de transmisión resulta ser

$$D(E_x) = \exp \left[ - \left( \frac{8\pi}{3h} \right) (2m)^{1/2} \phi^{3/2} \frac{s}{eV} \left( 1 - \left( 1 - \frac{eV}{\phi} \right)^{3/2} \right) \right] \quad (5.7.6)$$

y además como  $eV \ll \phi$  entonces

$$1 - \left( 1 - \frac{eV}{\phi} \right)^{3/2} \cong 1 - \left( 1 - \frac{3eV}{2\phi} \right) \quad (5.7.7)$$

por lo que finalmente el coeficiente de transmisión buscado es

$$D(E_x) = \exp \left[ - \left( \frac{4\pi}{h} \right) (2m)^{1/2} s \phi^{1/2} \right] \quad (5.7.8)$$

Una vez calculado el coeficiente de transmisión es necesario saber el número de electrones que llegan a ambos lados de la barrera. Debemos considerar solamente los electrones que por efecto termoiónico pasan del coloide de aluminio a los posibles estados a aproximadamente 3eV por debajo de la banda de conducción. El número de electrones por  $\text{cm}^3$  que se encuentran en tales niveles es suficientemente bajo como para poder aplicar la teoría cinética en la cuál el número de electrones que llegan a la izquierda y derecha de la barrera viene dado respectivamente por

$$N_1 = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (5.7.9)$$

$$N_2 = N_1 \exp \left( - \frac{eV}{kT} \right)$$

por lo que el número neto N de electrones sería

$$N = D(E_s)[N_1 - N_2] = D(E_s)n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right)$$

y considerando que  $eV \ll kT$

$$N = D(E_s)n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{eV}{kT} \quad (5.7.10)$$

El número de electrones por unidad de volumen,  $n$ , que pasan a aquellos estados a 3eV por debajo de la banda de conducción en la fase  $\gamma$ , desde el coloide de aluminio por emisión termoiónica viene dado por [85]

$$n(x) = n_s \left( \frac{x_0}{x_0 + x} \right)^2 \quad (5.7.11)$$

aquí  $x$  es el espesor de la fase  $\gamma$  que anteriormente hemos designado como  $R_\gamma$ .  $n_s$  y  $x_0$  vienen dados respectivamente por

$$n_s = 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\phi - \chi}{kT}\right)$$

$$x_0 = \left( \frac{2\pi m e^2}{\epsilon k T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.7.12)$$

y siendo la conductividad

$$\sigma = \frac{Ned}{V} \quad (5.7.13)$$

se tiene finalmente

$$\sigma = \frac{2T^{1/2}}{\left(12T^{-1/4} \exp\left(\frac{\Delta}{2kT}\right) + x\right)^2} d \exp(-1.025s\varphi^{1/2}) \quad (5.7.14)$$

donde " $s$ " y " $x$ " vienen dados en  $\text{\AA}$ ,  $\phi$  y  $\Delta$  en eV y  $\sigma$  en s/m.

### 5.7.3. Estimación del aumento en la conductividad.

La expresión 5.7.14 da cuenta de la conductividad de lo que se puede considerar una parte microscópica del material. Sin embargo los datos experimentales de que se dispone corresponden evidentemente a la resistencia total. Una forma de calcular la resistencia total de la muestra sería considerarla como una red de resistencias microscópicas interconectadas y cada una de las cuáles tendría una conductividad dada por la expresión 5.7.14. En el microscopio electrónico de transmisión se observa que las regiones en fase  $\gamma$  tienen tamaños muy diferentes. Incluso en el microscopio óptico se observan agregados de muy diferentes tamaños. Si la formación de los coloides de aluminio es similar a la formación de coloides en los haluros alcalinos, entonces se debería producir lo que se conoce como "ripping", proceso en el que los coloides mayores crecen a costa de los más pequeños. Todo esto nos indica que existe una gran diversidad de valores para  $s$  y  $R\gamma$  en una misma muestra. Calcular la resistencia total de una muestra, que podemos considerar formada por resistencias microscópicas cuya conductividad viene dada por 5.7.1. con valores de  $s$  y  $R\gamma$  diferentes para cada una de ellas puede ser una tarea extremadamente compleja. Sin embargo, si consideramos el caso en que una muestra ha sido irradiada durante un tiempo suficientemente largo, de tal forma que ha llegado a un valor de saturación, el cálculo se simplifica enormemente. Efectivamente, en el caso límite toda la muestra se encontraría en fase  $\gamma$  conteniendo en su interior alrededor de  $10^{16}$  coloides/cm<sup>3</sup>. En tal caso todas las resistencias microscópicas serían iguales y por lo tanto la conductividad de la muestra sería

$$\sigma = \frac{2T^{1/2}}{\left(12T^{-1/4} \exp\left(\frac{\Delta}{2kT}\right) + x\right)^2} d \quad (5.7.15)$$

A una temperatura suficientemente alta, 5.7.15 es aproximadamente

$$\sigma \equiv 2T^{1/2} \frac{d}{x^2} \quad (5.7.16)$$

y haciendo uso de 5.7.2 se llega a

$$\sigma = \frac{25T^{1/2}}{2d} \quad (5.7.17)$$



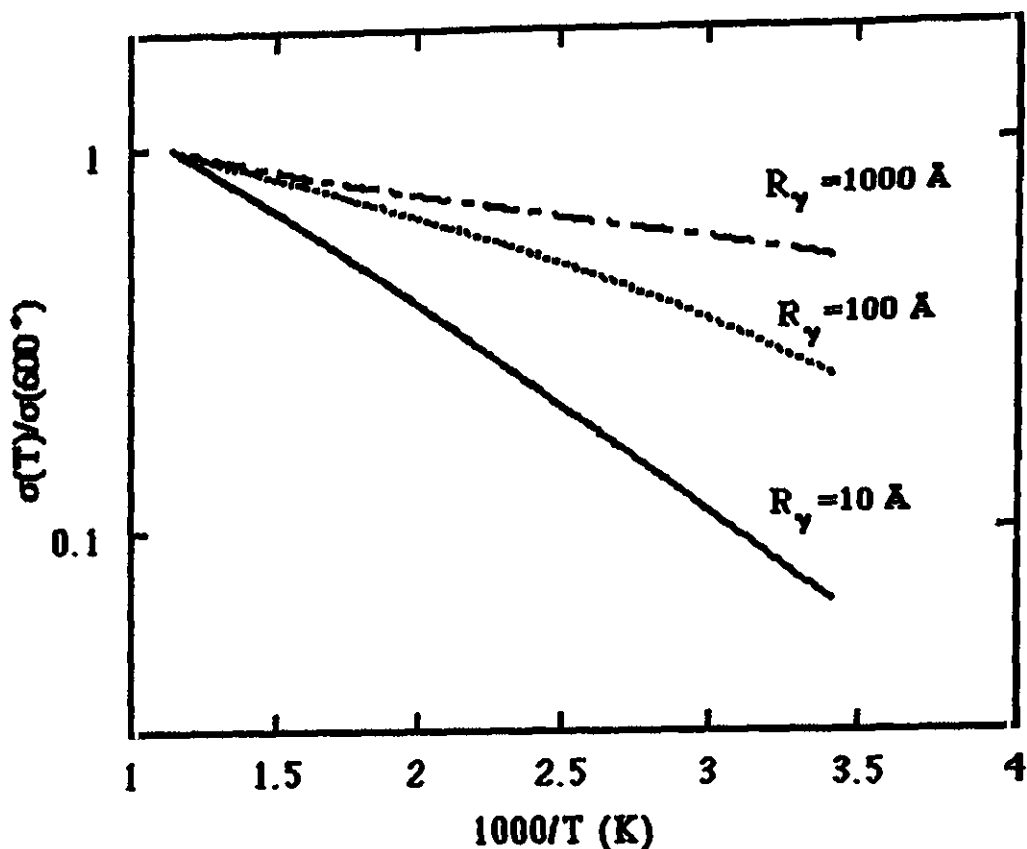


Figura 5.7.2. Disminución aparente de la energía de activación con el tamaño de la fase  $\gamma$ .

tomando un valor para  $d$  correspondiente a una densidad de alrededor de  $10^{16}$  coloides/cm<sup>3</sup> tal como se encontró en 5.5, se obtiene un valor para la conductividad de alrededor de 0.6 S/m a 450 °C. Este valor se puede considerar en buen acuerdo con los resultados experimentales existentes hasta el momento, ya que el valor más grande que se ha encontrado es de 0.04 S/m [48].

Finalmente en la figura 5.7.2. se ha representado la conductividad en función de la temperatura normalizada a la conductividad a 600 °C para diferentes valores de  $R_\gamma$ . Se puede apreciar una disminución en la energía de activación al aumentar el tamaño de la fase  $\gamma$ , lo que está en buen acuerdo con la disminución de la energía de activación con tiempo de irradiación encontrada experimentalmente.

Concluyendo, se puede afirmar que existe acuerdo entre los valores de la conductividad eléctrica observados y los valores esperados debido a la presencia de los defectos extendidos que han sido encontrados experimentalmente, es decir coloides de aluminio y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## **Capítulo 6.**

### **Conclusiones.**



## 6. CONCLUSIONES.

El objetivo principal de esta tesis ha sido conocer los mecanismos que gobiernan el RIED y dar una explicación de cómo ocurría el fenómeno en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para ello ha habido que realizar, en la primera parte del trabajo, un estudio previo de la radioluminiscencia y de la absorción óptica. En la segunda parte se realizó un estudio similar al anterior pero en esta ocasión con campo eléctrico aplicado durante irradiación. La tercera parte se dedicó al estudio de procesos de agregación inducidos por la irradiación con campo eléctrico aplicado. Finalmente se dio un modelo del efecto del campo.

El estudio sistemático de la radioluminiscencia en zafiro en función de la dosis, tasa de dosis y temperatura de irradiación nos ha permitido caracterizar tanto los procesos de desplazamiento de iones oxígeno como los procesos electrónicos asociados a los centros F y  $\text{F}^+$ . Concretamente se ha visto que la banda de radioluminiscencia asociada a centros  $\text{F}^+$  se debe en realidad a centros F que se encuentran ionizados durante irradiación. También se ha observado que el crecimiento de la banda RL asociada a centros F responde perfectamente a un modelo existente para las curvas de coloración en los haluros alcalinos, identificándose dos trampas para los intersticiales oxígeno generados durante irradiación. Es la primera vez que se ha observado que el crecimiento con tiempo de irradiación de los centros F en óxido alguno es similar al de los haluros alcalinos y sobre todo hay que destacar que se ha utilizado como método experimental la radioluminiscencia y no la absorción óptica. Las medidas de absorción óptica realizadas han resultado estar en buen acuerdo con las medidas de radioluminiscencia.

Además del interés científico o como instrumento para conocer los mecanismos que inducen el RIED, los datos de radioluminiscencia y absorción óptica obtenidos en este trabajo últimamente están suscitando gran interés en el campo de los diagnósticos para fusión, concretamente por ser el zafiro uno de los materiales que se podrían usar en las ventanas para diagnósticos ópticos [177].

El estudio comparativo entre las medidas de radioluminiscencia y absorción óptica realizadas con y sin campo eléctrico aplicado durante irradiación han mostrado que, dependiendo de la temperatura de irradiación, la aplicación del campo induce un aumento en la producción de centros  $\text{F}^+$  en lugar de centros F. Además de estas medidas ha sido posible concluir que no ocurrirá degradación eléctrica en zafiro de alta pureza a temperaturas por debajo aproximadamente de  $150^\circ\text{C}$ . Llegar a este resultado (de gran importancia tecnológica pues nos indica a que temperatura deben operar los sistemas

donde existan aislantes) midiendo directamente la conductividad hubiera requerido costosas y largas irradiaciones.

Se ha observado por primera vez tanto bandas de absorción como de radioluminiscencia asociadas a centros tipo F2, en zafiro irradiado con electrones. Se ha observado por primera vez bandas de extinción Mie asociadas a coloides de aluminio. Estos dos resultados nos indican que la irradiación con campo eléctrico aplicado induce fenómenos de agregación de vacantes de oxígeno que no ocurren en las irradiaciones sin campo. Se ha calculado cuál podría ser el aumento en la conductividad debido a la presencia en el material de dichos coloides en el material dando como resultado aproximado 0.6  $\Omega$ /m, por lo tanto pudiendo explicar el aumento en la conductividad observado experimentalmente.

Una vez que se ha tenido suficientemente caracterizado el fenómeno se ha desarrollado un modelo basado en las observaciones experimentales llevadas a cabo en este mismo trabajo. Los resultados que se han obtenido de dicho modelo se pueden considerar satisfactorios ya que éste es capaz de reproducir la dependencia de la degradación eléctrica observada experimentalmente con la intensidad de campo eléctrico siendo además los órdenes de magnitud teóricos similares a los experimentales. Este modelo predice que puede haber degradación incluso con campos alternos del orden de los 1000 GHz (experimentalmente sólo existen resultados con campo de hasta 126 MHz). Esto nos indica que el problema que supone el RIED se puede extender a sistemas que estén sometidos a campos alternos que oscilen a frecuencias de hasta 1000 GHz (por ejemplo las ventanas para sistemas de calentamiento ECRH).

En definitiva se puede afirmar que tras este trabajo se ha alcanzado un conocimiento de los procesos fundamentales que gobiernan el RIED que anteriormente no se tenían. Sin embargo aún quedan cuestiones abiertas que deben ser resueltas tanto en el campo teórico como en el experimental:

Dentro del terreno experimental sería de gran interés, por medio de medidas de absorción óptica en la línea del acelerador junto con medidas simultáneas de la conductividad eléctrica correlacionar la producción de los coloides de aluminio producidos durante irradiación con el aumento de la conductividad eléctrica del material. También se deben realizar medidas en microscopio de transmisión electrónica que permitan la identificación de defectos extendidos (aunque se han identificado zonas que se encuentran en fase gamma, todavía no han sido identificados por TEM los coloides de aluminio observados por absorción óptica).

## 6. CONCLUSIONES.

Se deben extender las medidas de conductividad realizadas con campos alternos a frecuencias más altas ya que el modelo aquí desarrollado predice degradación a 1000GHz y hasta ahora sólo existen medidas hasta 126 MHz.

El tipo de medidas ópticas aquí realizadas se podrían repetir en otros materiales donde se ha observado RIED, como son el MgO y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , con el fin de comprobar si el RIED se produce en estos de la misma forma que en el zafiro.

El modelo que aquí se ha presentado debe ser ampliado teniendo en cuenta detalles que aquí se han pasado por alto. En particular no se han tenido en cuenta las interacciones que pueda tener el electrón que pasa a la banda de conducción con las diferentes impurezas que se puedan encontrar en el material. Sin embargo éste es un punto del mayor interés ya que se ha observado que la presencia de impurezas en la alúmina puede retardar la degradación eléctrica. Por lo tanto una ampliación del modelo que aquí se ha presentado junto con medidas de conductividad en alúminas con diferente contenido de impurezas parece ser una dirección de trabajo futuro realmente prometedor.

Para finalizar sólo decir que este trabajo de investigación básica sobre el RIED ha desvelado los procesos fundamentales que lo gobiernan y que probablemente en un futuro cercano el conocimiento de estos podrá ser utilizado para afrontar al reto tecnológico que supone el RIED para los aislantes en fusión.



## **Capítulo 7.**

### **Referencias.**





- [1] F.W. Clinard, Jr. and G.F. Hurley, *J. Nucl. Mater.* 103 (1981) 705.
- [2] F.W. Clinard, Jr., *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mater.* 14 (1987) 241.
- [3] G.P. Pells, *J. Nucl. Mater.* 155 (1988) 67.
- [4] F.W. Clinard, *Ceramic International* 13 (1987) 69.
- [5] F.W. Clinard, *J. Nucl. Mater.* 85&86 (1979) 393.
- [6] M.A. Pomerantz, R.A. Shatas and J.F. Marshall, *Phys. Rev.* 99 (1955) 489.
- [7] R. W. Klaffky, B.H. Rose, A.N. Goland and G.J. Dienes, *Phys. Rev.* B21 (1980) 3610.
- [8] E.R. Hodgson and S. Clement, *Rad. Effects* 97 (1986) 251.
- [9] G.P. Pells and G.J. Hill, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 375.
- [10] E.R. Hodgson and S. Clement, *J. Nucl. Mater.* 154-165 (1988)
- [11] V.M. Ivanov, G.M. Kalinin, V.F. Kuzovitkin, S.P. Skilizkov, N.V. Markina, V.V. Sarksyian and V.A. Skobeleva, *Inorg. Mater.* 17 (1981) 1203.
- [12] D.J. Huntley and J.R. Andrews, *Can. J. Phys.* 46 (1968) 147.
- [13] G.F. Lynch and R.B. Shields, *AECL Chalk River Report* (1974) 4827.
- [14] R.C. Hughes, *Phys. Rev.* B19 (1979) 5318.
- [15] J.J. O'Dwyer, *The theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics* (Oxford University Press, Oxford, 1973).
- [16] M.A. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids* (Academic Press, New York, 1970).
- [17] D.R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanism in thin Insulating Films* (Methuen, London, 1967)
- [18] T.J. Lewis and A.J. Wright, *J. Phys.* D3 (1970) 1329.
- [19] J. Narayan, R.A. Weeks and E. Sonder, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5977.
- [20] E. Sonder, K.F. Kelton, J.C. Pigg and R.A. Weeks, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5971.
- [21] M.M. Abraham, L.A. Boatner, W.H. Christie, F.A. Modine, T. Negas, R.M. Bunch and W.P. Unruh, *J. Solid State Chem.* 51 (1984) 1.
- [22] K.L. Tsang, Y. Chen and J.J. O'Dwyer, *Phys. Rev.* B26 (1982) 6909.
- [23] K.L. Tsang and Y. Chen, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4531.
- [24] K.L. Tsang, Y. Chen and H.T. Thover, *Phys. Rev.* B30 (1984) 6093.
- [25] K.L. Tsang, Y. Chen and H.T. Thover, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* 24 (1984) 207.
- [26] K.L. Tsang, Ph. D. Thesis (University of Alabama, Birmingham, 1983).
- [27] E. Sonder and R.A. Weeks, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 2365.
- [28] R.A. Weeks, E. Sonder and J. Narayan, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57 (1978) 316.
- [29] E.R. Hodgson, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mater.* 18 (1989) 169.
- [30] G.P. Pells, *J. Nucl. Mater.* 184 (1991) 177.

- [31] T. Shikama, M. Narui, Y. Endo, T. Sagawa and H. Kayano, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 575.
- [32] S.J. Zinkle, *Dynamic Effects of Irradiation in Ceramics*, US/Japan Workshop, November 1992, LA-UR-92-4400.
- [33] E.H. Farnum, *Dynamic Effects of Irradiation in Ceramics*, US/Japan Workshop, November 1992, LA-UR-92-4400.
- [34] E.R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 1123.
- [35] X.F. Zong, C.F. Shen, S. Liu, Z.C. Wu, Y.Chen, B.D. Evans, R. González and C.H. Sellers, *Phys. Rev.* B49 (1994) 15514.
- [36] J.H. Hunn, R.E. Stoller and S.J. Zinkle, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 169.
- [37] E.R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 383.
- [38] E.R. Hodgson, *Nucl. Instr. and Meth.* B65 (1992) 298.
- [39] E.R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 552.
- [40] S.J. Zinkle and E.R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 58.
- [41] E.R. Hodgson, *Proc. Int. on Defects in Insulating Materials*, 1992 (World Publishing Co.).
- [42] G.W. Arnold and W.D. Compton, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) 66.
- [43] G.P. Pells and D.C. Phillips, *J. Nucl. Mater.* 80 (1979) 207.
- [44] O.S. Oen, *Oak Ridge National Laboratory Report* No.3813 (1965).
- [45] E.R. Hodgson, *Rad. Effects and Def. in Solids* 119-121 (1991) 827.
- [46] U. Jain and A.B. Lidiard, *Phil. Mag.* 35 (1977) 245.
- [47] A. Möslang, E. Daum and R. Lindau, *Fusion Technology 1994* (Proceedings 18th. Symposium on Fusion Technology, Karlsruhe Aug. 1994) 1313.
- [48] A. Morono and E.R. Hodgson (Proceedings 7th. International Conference on Fusion Reactor Materials, Obninsk September 1995) para ser publicado en *J. Nucl. Mater.*
- [49] E. Sonder and W.A. Sibley, 1972, *Point Defects in Solids*, Vol 1 (London, New York : Plenum Press), Chap. 4.
- [50] C.F. Yen and R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 89.
- [51] H.A. Bethe, *Ann. Physik* 5 (1930) 325.
- [52] H.A. Bethe and J. Ashkin, *Experimental Nuclear Physics I*, Part II, Ed. by E. Segré (John Wiley and Sons, New York, 1953)
- [53] L. Katz and A.S. Penfold, *Rev. Mod. Phys.* 24 (1952) 28.
- [54] J.W. Corbett, *Solid State Phys. Suppl.* 7 (1966).
- [55] L.E. Glendennin, *Nucleonics* 2 12 (1948).
- [56] E.J. Kobetich and R. Katz, *Phys. Rev.* 170 (1968) 391.
- [57] D.K. Holmes, *The Interaction of Radiation with Solids*, Ed. by R. Strumane, J. Nihond, R. Gevers and S. Amelinckx (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1964).

- [58] J.W. Corbett, *Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals* (Academic Press, New York, 1966).
- [59] F. Seitz and J.S. Koehler, *Solid State Physics*, Vol.II, Ed by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1955), p. 305.
- [60] D.S. Billington and J.H. Crawford, Jr., *Radiation Damage in Solids* (Princeton University Press, 1961).
- [61] G.H. Kinchin and R.S. Pease, *Rept. Progr. Phys.* 18 (1955) 1.
- [62] F. Agulló-López, C.R.A. Catlow and P.D. Townsend, *Point defects in materials* (Academic Press, London 1988).
- [63] N. F. Mott, *Proc. R. Soc. London*, Ser. A124, 426 (1929): 135, 429 (1932).
- [64] W.A. McKinley and H. Feshbach, *Phys. Rev.* 74 1759 (1948).
- [65] W.D. Compton and H. Rabin, *Solid State Physics*, Vol. 16, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964) p.121.
- [66] B. Henderson and J.E. Wertz, *Advan. Phys.* 17 (1968) 749.
- [67] N. Itoh and H. Saidoh, *Phys. Stat. Sol.* 33 (1969) 649.
- [68] N. Itoh and M. Ikeya, *J. Phys. Soc. Japan* 22 (1967) 1170.
- [69] G.W. Groves and A. Kelley, *Phil. Mag.* 8 (1963) 1437.
- [70] Y. Kawamata and T. Hibi, *J. Phys. Soc. Japan* 20 (1965) 242.
- [71] J.Z. Damm and M. Suszinska, *J. Physique* 9 (1967) 168.
- [72] J.M. Vail, R.J. Brown y C.K. Ong, *J. Phys. Paris* 34 (1973), C9-83.
- [73] S. Clement, *Tesis doctoral* (Univ. Complutense de Madrid).
- [74] S. Clement and E.R. Hodgson, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3359.
- [75] A.E. Hughes and S.C. Jain, *Adv. Phys.* 28 (1979) 717 .
- [76] G. Mie, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377
- [77] W.T. Doyle and A. Agarwal , *J. Opt. Soc. Am.* 55 (1965) 305.
- [78] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia 1976).
- [79] U. Kreibig and C.V. Fragstein, *Z. Phys* 224 (1969) 307.
- [80] A. Kawabata and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966) 1765.
- [81] M. Cini and P. Ascarelli, *J. Phys. F* 4 (1974) 1998.
- [82] A.A. Lushnikov and A.J. Simonov, *Z. Phys.* 270 (1974) 15.
- [83] L. Genzel, T.P. Martin and U. Kreibig, *Z. Phys. B*, 21 (1975) 339.
- [84] S.C. Jain and G.D. Sootha, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 267.
- [85] N.F. Mott and R.W. Gurney, *Electronic processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, Oxford 1948).
- [86] A.C. Damask and G.J. Dienes, *Point Defects in metals* (Gordon and Breach, New York 1963).
- [87] A.D. Brailsford and R. Bullough, *J. nucl. Mater* 44 (1972) 121.

- [88] H. Ullmaier, *Proceedings of the 13th Symposium on Fusion Technology*, Vol. II, p. 1075 (1984).
- [89] D.C. Philips, *A.E.R.E. Report* AERE-R 8923 (1978).
- [90] W.E. Lee, M.L. Jenkins and G.P. Pells, *Phil. Mag.* Vol A51 (1985) 639.
- [91] H. Matzke, *Rad. Effects* Vol. 64 (1982) 3.
- [92] L.W. Hobbs, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 62 (1979) 267.
- [93] T. Shikama and G.P. Pells, *Phil. Mag.* Vol. A47 (1983) 369.
- [94] G.P. Pells and T. Shikama, *Phil. Mag.* Vol. A48 (1983) 779.
- [95] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, chap 5 (Interscience Pub. New York, 1948).
- [96] E. Kordes, *Z. Krist.* 91 A, 193 (1935).
- [97] R.E. Newnham and Y.M. De Haan, *Zeit. für Kristal.* 117 (1962) 325.
- [98] S. Geschwind and J.P. Remeika, *Phys. Rev.* 122 (1961) 757.
- [99] G.P. Pells, S.N. Buckley, P. Agnew, A.J.E. Foreman, M.J. Murphy and S.A.B. Staunton-Lambert, *Harwell Laboratory Report, AERE R 13222* (1988).
- [100] A.Y. Stathopoulos and G.P. Pells, *Phil. Mag.* A 47 (1983) 381.
- [101] P. Agnew, *Phil. Mag.* A 65 (1992) 355.
- [102] E.W.J. Mitchell, J.D. Ridgen and P.D. Townsend, *Phil. Mag.* 5 (1960) 1013.
- [103] K.H. Lee and J.H. Crawford, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 4065.
- [104] B.D. Evans and M. Stapelbroek, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 7089.
- [105] B.G. Draeger and G.P. Summers, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 1172.
- [106] K.H. Lee and J.H. Crawford, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 3217.
- [107] L.S. Welch, A.E. Hughes and G.P. Pells, *J. Phys. C* 13 (1980) 1805.
- [108] B.D. Evans and M. Stapelbroek, *Solid State Comm.* 33 (1980) 765.
- [109] M.L. Boltz and R.H. French, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1955.
- [110] W.H. Strehlow and E.L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2 (1973) 163.
- [111] S.-I. Choi and T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1474.
- [112] G.J. Poyatshnik, Y. Chen and B.D. Evans, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-34 (1987) 1709.
- [113] M.J. Springis and J.A. Valbis, *Phys. Stat. Sol. (b)* 132 (1985) K61.
- [114] E. Mollwo, *Nachr. Ges. Wissen. Göttingen* (1931) 97.
- [115] B.S. Gourary and F.J. Adrian, *Solid State Physics* (Seitz and Turnbull, Eds.), Vol. X, Academic Press, New York, 1960.
- [116] S.Y. La, R.H. Bartram and R.T. Cox, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 1079.
- [117] T.J. Turner and J.H. Crawford, *Solid State Comm.* 17 (1975) 167.
- [118] K. Atobe, N. Nishimoto and M. Nakagawa, *Phys. Status Solidi (a)* 89 (1985) 155.
- [119] D.S. McClure, *Solid State Phys.* 9 (1959) 399.
- [120] H.H. Tippins, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 126.
- [121] D.S. MacClure, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2757.

- [122] G.P. Summers, *Rad. Prot. Dosimetry* 8 (1984) 69.
- [123] T. Maruyama and Y. Matsuda, *J. Phys. Soc. Japan.* 19 (1964) 1096.
- [124] S.K. Mehta and S. Segupta, *Nucl. Instrum. Methods* 164 (1979) 349.
- [125] M.J. Coterón, A. Ibarra and M. Jiménez de Castro, *Cryst. Lattice Defects Am. Mater.* 17 (1987) 77.
- [126] B.V. Dutt and F.A. Kroeger, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 474.
- [127] C.F. Bauer and D.H. Whitmore, *J. Solid State Chem.* 11 (1974) 38.
- [128] J.L. Jansons et al, *Phys. Stat. Sol. (b)* 120 (1983) 511.
- [129] M.G. Townsend, *ibid.* 68 (1964) 1569.
- [130] B.V. Dutt, J.P. Hurrell and F.A. Kroeger, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 420.
- [131] M.E. Innocenzi et al, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 7542.
- [132] B.D. Evans, *J. Appl. Phys.* 70 (1992) 3995.
- [133] T.S. Bessonova, M.P. Stanislovskii and V.Ya. Khaimov-Malkov, *Opt. Spectros.* 41 (1976) 87.
- [134] B.D. Evans, *J. Luminescence* 60 (1994) 620.
- [135] R.C. Powell et al, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 662.
- [136] *Instruction book for Van de Graaff Accelerator* (High Voltage Engineering Co.).
- [137] D.Curie, *Luminescence in Crystals* (Methuen, London 1963).
- [138] J.L. Alvarez Rivas and P.W. Levy, *Phys. Rev.* 162 (1967) 816.
- [139] J.L. Alvarez Rivas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 (1970) 1242.
- [140] J.L. Alvarez Rivas, *Solid State Comm.* 9 (1971) 1025.
- [141] P.W. Levy, P.L. Mattern and K. Lengweiler, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 13.
- [142] V. Ausin and J.L. Alvarez Rivas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) 82.
- [143] R. Balzer, H. Peisl and W. Waidelich, *Phys. Status Solidi* 28 (1968) 207.
- [144] E.R. Hodgson, A. Delgado and J.L. Alvarez Rivas, *Solid State Comm.* 16 (1975) 785.
- [145] E.R. Hodgson, A. Delgado and J.L. Alvarez Rivas, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 2911.
- [146] A. Smakula, *Zeits. f. Physik* 59 (1930) 603.
- [147] T.J. Turner and J.H. Crawford, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 1735.
- [148] A. Morofio and E.R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 1119.
- [149] J.M. Vail, R.J. Brown y C.K. Ong, *J. Phys., Paris*, 34, C9-83 (1973).
- [150] B.D. Evans, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5222.
- [151] G.P. Pells and D.C. Phillips, *J. Nucl. Mater.* 80 (1979) 215.
- [152] B.R. Gossick, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 650.
- [153] R.H. Doremus, *J. Appl. Phys.* (1964) 3456.
- [154] I.S. Radchenko, *Sov. Phys. Solid State* 12 (1971) 2635.
- [155] M.L. Dalal, M. Rahmani and P.D. Townsend, *Nucl. Instr. and Meth.* B32 (1988) 61.

- [156] A.M. Stoneham, *Nucl. Instr. and Meth.* A91 (1994) 1.
- [157] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, 1953, New York).
- [158] J.C. Fisher and I. Giaever, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 172.
- [159] E.L. Wolf, *Phys. Rev.* 142 (1966) 555.
- [160] R.G. Fuller, *Point Defects in Solids*, vol.1 (London, New York: Plenum Press, 1972), Chap.2.
- [161] J. Corish and P.W.M. Jacobs, *Surface and defects properties of solids*, vol.2 (Chemical Society Specialist Periodical Reports, 1973), p. 160.
- [162] F. Beniere, Diffusion in ionic crystals, in V. M. Tuchkevich and K. Shvarts (eds) *Proceedings of the International Conference on Defects in Insulating Crystals*, Riga Springer, Berlin (1982).
- [163] D. Franklin, in J. Crawford and L. Slifkin (eds), *Point Defect in Solids*, Vol1, (Plenum Press, New York 1972).
- [164] A.V. Chadwick, *Radiat. Eff.* 74, 17 (1983).
- [165] A.V. Chadwick, F.G. Kirkwood and R. Saghafran, *J. Phys. (Paris)*, Colloq. C6,41, (1980) 216.
- [166] J.R. Friauf, *J. Phys. (Paris)* 38 (1977) 1077.
- [167] C. Monty, *Radiat. Eff.* 74 (1983) 29.
- [168] C.P. Flynn, *Point Defects and Diffusion* (Oxford University Press, Oxford 1972).
- [169] G.E. Murch and A.S. Nowick (eds), *Diffusion in Crystalline Solids* (Academic Press, New York 1984).
- [170] H.B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729.
- [171] C.R. Viswanathan and R.Y. Loo, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 370.
- [172] G.P. Pells (para ser publicado).
- [173] A. Balzarotti and A. Bianconi, *Phys. Stat. Sol. (b)* 76 (1976) 689.
- [174] E.J.W. Verwey, *J. Chem. Phys.* 3 (1975) 592.
- [175] V. Mazzacurati y G. Signorelli, *Lettere Nuovo Cimento* 12 (1975) 347.
- [176] V. Rojansky, *Introductory Quantum Mechanics* (Prentice Hall, Inc., New York, 1938).
- [177] A. Morono and E.R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* 224 (1995) 216.